

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи



Смирнова Анастасия Андреевна

**Моделирование комплексообразования и радиоллиза экстрагентов
для переработки отработавшего ядерного топлива на основе
концепции локальной реакционной способности**

1.4.13 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре радиохимии Химического факультета ФГБОУ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – Митрофанов Артём Александрович,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты – Смирнов Игорь Валентинович,
доктор химических наук, с.н.с., доцент,
АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»,
ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря

Зубавичус Ян Витаутасович,
доктор физико-математических наук,
старший преподаватель, ФБГОУ
Новосибирский Государственный Университет

Лысенко Константин Александрович,
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБОУ Московский Государственный
Университет имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «21» декабря 2022 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); smirnova.anastasia2304@gmail.ru (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/506367503/>

Автореферат разослан « » ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Важной проблемой ядерной энергетики является накопление большого количества отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Переработка ОЯТ в замкнутом ядерно-топливном цикле предусматривает стадию выделения и разделения между собой минорных актиноидов – америция и кюрия, а также лантаноидов. Основным промышленным процессом, применяемым для этого, является жидкость-жидкостная экстракция. Ввиду схожести химического поведения разделяемых компонентов, для повышения селективности и эффективности разделения в качестве экстрагентов используют органические молекулы - лиганды.

Поиск эффективных экстрагентов является сегодня актуальной задачей. Традиционный подход к такому процессу заключается в синтезе большого количества соединений, дальнейшая проверка их экстракционных свойств, а на последнем этапе – изучение радиолитической стабильности систем. Описанный выше путь исследования органических лигандов является время- и ресурсозатратным. Кроме того, он приводит к необходимости долгой работы ученых-исследователей с радиоактивными нуклидами. В связи с этим становится актуальным теоретическое моделирование необходимых свойств лигандов еще до этапа синтеза на основе только структурной формулы соединения. Такими свойствами в первую очередь являются эффективность связывания металлов с лигандами и радиолитическая устойчивость экстрагентов.

В литературе неоднократно показано [1],[2],[3], что в подобных системах в виду относительно низкой концентрации лигандов гамма- и бета-излучение в первую очередь взаимодействует с молекулами растворителя, а затем образовавшиеся в результате этого процесса ионы и радикалы растворителя атакуют молекулы экстрагента. Таким образом, чтобы оценить устойчивость лигандов к радиолизу, необходимо оценить их реакционную способность по отношению к частицам, образующимся из растворителя. С другой стороны, изменение экстракционных свойств соединения при введении в его структуру различных функциональных групп, также характеризуется изменением его реакционной способности. Учет всех этих факторов влияния на требуемые свойства позволит осуществлять направленный дизайн новых соединений.

В данной работе рассматривается экстракционное разделение f-элементов, а точнее один из важнейших аспектов экстракционного разделения f-элементов - разработка фундаментальных квантово-химических критериев целенаправленного выбора лигандов для переработки ОЯТ.

Целью данной работы является разработка единого подхода к прогнозированию радиолитической устойчивости экстрагентов и их эффективности в процессе переработки ОЯТ на основе квантово-химических расчетов.

В рамках поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. Теоретическое и экспериментальное исследование комплексов f-элементов и лигандов на основе 1,10-фенантролина с различными заместителями в ароматической системе.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование радиолитической устойчивости ряда экстрагентов для разделения f-элементов.
3. Создание подхода для *in silico* дизайна органических лигандов для разделения f-элементов на основе концепции локальной реакционной способности.

Объектами исследования в данной работе являются органические лиганды различных классов и их комплексы с трехвалентными f-элементами.

Научная новизна. Впервые предложена количественная оценка радиолитической устойчивости соединений на основе только структурной формулы молекулы. Впервые показана важность учета генерации конформаций и усреднения электронных свойств молекул по всем конформациям для моделирования их радиолитической стабильности. Получен новый комплекс лиганда 9-(пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ила с амидными пирролидиновыми заместителями в положениях 2,9 и нитрильными группами в положениях 4,7 с нитратом европия (III). С помощью квантово-химических расчетов впервые объяснено влияние заместителей в фенантролиновой структуре на эффективность и селективность их связывания с катионами f-элементов за счет изменения подвижности заряда ароматической системы. Впервые показана важность учета стерической доступности атомов в молекулах для объяснения и определения продуктов радиолиза, в том числе дано объяснение устойчивости к гамма-облучению дигликолямидов при их метилировании.

Теоретическая значимость. В работе дано обоснование необходимости учета конформационного влияния на расчет зарядов и индексов реакционной способности молекул. Именно конформационная ошибка в ряде случаев не дает возможности точного прогнозирования свойств молекулы. Важность учета различных конформаций была показана также и для процессов моделирования процессов комплексообразования. Кроме того, в работе проведен детальный анализ выбора метода расчета электронных свойств органических молекул и их комплексных соединений с металлами. На основе данных рентгеновской-абсорбционной спектроскопии (XAS) и спектрофотометрии видимого излучения подобран теоретический подход, позволяющий корректно описывать как

внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов. Показана возможность использования единого подхода на базе концепции локальной реакционной способности для моделирования сразу двух основных свойств органических лигандов в условиях радиационной нагрузки.

Практическая значимость. Предложен новый подход к анализу связи металл-лиганд на основе зарядов атомов, подвижности электронной плотности и индексов реакционной способности; подход объясняет влияние различных заместителей, введенных в каркас молекулы фенантролина, на связь металл-лиганд. Разработана модель, позволяющая количественно оценивать радиолитическую устойчивость органических соединений и определять основные продукты радиолиза, используя в качестве начальных данных только 2D структурные формулы исследуемых молекул. Предложенные подходы и разработанные модели позволяют оценить перспективность использования лиганда в технологическом процессе переработки ОЯТ на этапе разделения лантаноидов, америция и кюрия за разумное время и без необходимости использования суперкомпьютера.

Методология и методы исследования. В работе использовались общенаучные (анализ, синтез, идеализация, формализация, эксперимент, индукция, дедукция) и специальные методы. Реализация ряда методов была осуществлена с помощью математических и инженерных компьютерных пакетов программ ORCA, MOPAC, Multiwfn, Gabedit, Demeter, а также с использованием языка программирования Python и ряда специальных библиотек.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Эффективность связывания экстрагентов на основе 1,10-фенантролина с катионами трехвалентных f-элементов зависит от заместителей в положениях 4,7 и 2,9 ароматической структуры и определяется изменением подвижности заряда в ароматической системе и на ионе металла.
- 2) Учет конформационного вклада критически важен для определения локальной реакционной способности молекул.
- 3) Разработанный метод количественной оценки радиолитической стабильности соединений на основе концепции локальной реакционной способности позволяет сравнивать устойчивость к радиолизу органических молекул и определять основные продукты радиолиза.
- 4) Предложенный подход к дизайну органических лигандов для радиохимической технологии на основе концепции локальной реакционной способности позволяет прогнозировать радиолитическую устойчивость, изменение ковалентности связей и устойчивость комплексов лигандов с катионами f-элементов.

Степень достоверности. Все теоретические модели, предложенные в данной работе, прошли апробацию на экспериментальных данных, взятых из литературных данных, или полученных при участии автора работы.

Личный вклад автора работы состоит в критическом обзоре литературных данных и отборе экспериментальных сведений для построения моделей, построении цели и задач, подготовке образцов ко всем экспериментальным исследованиям, проведении экспериментов по облучению, интерпретации данных масс-спектрометрии, синтезе комплексов, проведении анализа образцов с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES и EXAFS) на источнике синхротронного излучения и интерпретации полученных результатов, проведении всех этапов теоретического моделирования, подборе подходящих вычислительных подходов, разработке представляемых теоретических моделей, написании программного кода для обработки больших данных, обсуждении полученных результатов, написании текстов статей, тезисов конференций и текста диссертационной работы.

Апробация работы и публикации

Основные материалы работы отражены в 15 публикациях (из них 4 статьи в международных рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов). Результаты работы были представлены в виде устных и постерных докладов на следующих международных и российских научных конференциях: IX Российская конференция с международным участием Радиохимия 2018 (Санкт-Петербург, Россия, 2018; устный доклад); IX Всероссийская молодёжная школа-конференция "Квантово-химические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул (Иваново, Россия, 2018; устный доклад); XXIX Баховские чтения по радиационной химии (Москва, Россия, 2019; устный доклад); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Санкт-Петербург, Россия, 2019; устный доклад); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 2019; устный доклад); XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020» (Москва, Россия, 2020; устный доклад); SECAM Workshop, Virtual Winter School on Computational Chemistry, (Швейцария, 2021; устный доклад); XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021» (Москва, Россия, 2021; устный доклад); XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (Москва, Россия, 2022; устный доклад); X Российская конференция Радиохимия-2022 (Санкт-Петербург, Россия, 2022; устный и постерный доклад).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 130 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 178 наименований. Работа содержит 15 таблиц и 64 рисунка в основном тексте работы и 1 таблицу и 2 рисунка в Приложении.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, определены цели и задачи исследований, а также перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, который включает рассмотрение актуальных на сегодня подходов по обращению с ОЯТ, требования к экстракционным системам и экстрагентам. В тексте рассмотрена концепция локальной реакционной способности и обоснована возможность ее применения для описания процессов комплексообразования и радиолитического распада. Важное место занимает использование рентгеновской абсорбционной спектроскопии как способа изучения эффективности комплексообразования и определения структур комплексных систем. В обзоре литературы широко обсуждены различные современные квантово-химические подходы по моделированию электронной структуры систем с лантаноидами, актиноидами и другими тяжелыми металлами. Также в тексте дан обзор существующих на сегодня экстракционных систем для выделения и разделения лантаноидов и актиноидов.

Во второй главе приведено описание реагентов, материалов, экспериментов по гамма-облучению, методики синтеза комплексных соединений, проведения XAS-исследований. В этой же части работы описаны этапы квантово-химического моделирования, а также обработки и моделирования EXAFS и XANES-данных.

В третьей главе изложены экспериментально и теоретически полученные результаты и их обсуждение. Данная глава состоит из нескольких частей. Первая и вторая часть относятся к разработке подхода по прогнозированию радиолитической устойчивости соединений, а в третьей и четвертой частях рассматривается процесс комплексообразования.

Первая часть содержит результаты экспериментов по гамма-облучению серии экстрагентов. В качестве экстрагентов были выбраны органические соединения разных классов, которые являются известными комплексообразователями (или лигандами для связывания f-элементов): три-н-бутилфосфат (ТБФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО), ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), 2,6-бис-(дифенилфосфино)-пиридин (ФО-1), этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТА) и 1,4,7,10-тетраазациклододекан -1,4,7,10-

тетроуксусная кислота (ДОТА). Структурные формулы исследуемых соединений представлены в Приложении. В данной части приведены результаты ВЭЖХ-МС анализа необлученных образцов и растворов, облученных до определенных доз. На основе изменения концентраций исходных соединений в растворе при накоплении дозы (Рис.1), определены константы радиолиза и значения радиационно-химического выхода (Табл.1).

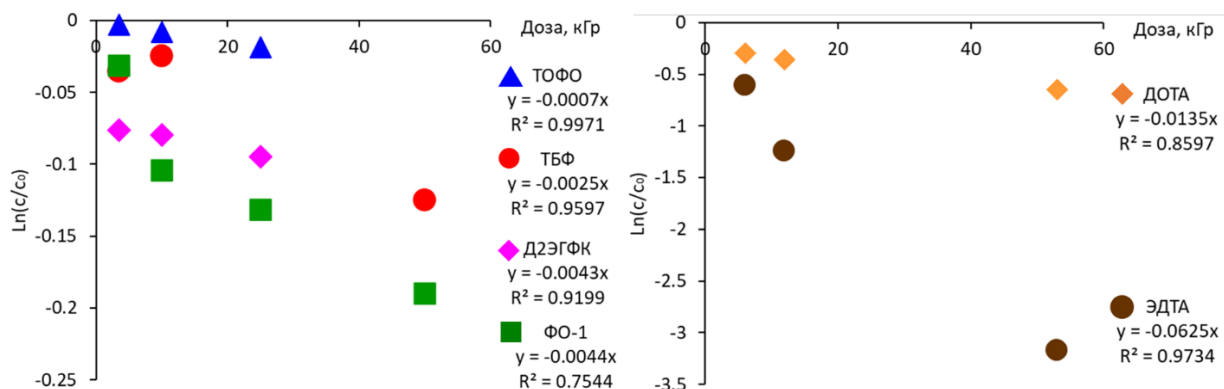


Рис.1. Изменение концентрации исходных лигандов в образцах при облучении.

Погрешность определения концентраций методом ВЭЖХ-МС составляет не более 10%. Показано, что устойчивость к гамма-радиолизу повышается в ряду ЭДТА < ДОТА < ΦO-1 < Д2ЭГФК < ТБФ < ТОФО.

Таблица 1. Значения констант радиолиза и радиационно-химического выхода для облученных соединений.

Соединение	ТБФ	ТОФО	Д2ЭГФК	ΦO-1	ЭДТА	ДОТА
Константа радиолиза $d, 10^{-3} \text{ кГр}^{-1}$	2,3±0,4	0,74±0,01	3,5±0,8	4,2±1,8	56,4±7,0	10,0±3,3
Радиационно-химический выход $G, \text{ мол./100эВ}$	0,011	0,004	0,015	0,020	0,283	0,120

Также в первой части третьей главы работы приведен подробный анализ ВЭЖХ-МС данных для определения продуктов радиолиза. Так, например, показано, что для всех образцов ТБФ состав продуктов одинаков. Основными продуктами радиолиза являются молекулы дибутил и монобутилфосфорных кислот, которые образуются при отрыве одной или двух бутильных групп от молекулы ТБФ. Интересно, что для облученного и необлученного раствора состав обнаруженных соединений одинаков, однако изменяется соотношение между ними, а также их абсолютное содержание. Это связано с тем, что часть продуктов, которые наблюдаются в масс-спектрах, образуются в результате ионизации с помощью электроспрея при проведении масс-спектрометрического анализа.

Таким образом можно сделать вывод о схожести механизмов образования продуктов как при гамма-радиолизе, так и при бета-облучении. При радиолизе Д2ЭГФК одним из основных продуктов радиолиза является молекула, полученная при присоединении к исходному лиганду метильной группы. Местоположение присоединения метильной группы определить невозможно, однако высокая интенсивность этого сигнала свидетельствует о высокой реакционной способности атомов углерода в молекуле Д2ЭГФК. Для экстрагента ТОФО основные продукты радиолиза лежат в области малых значений отношения массы к заряду и плохо поддаются идентификации. Для молекулы ФО-1 как и для экстрагента ТОФО не наблюдается появление явных продуктов радиолиза, что дополнительно свидетельствует о высокой радиолитической устойчивости данного соединения. А в случае радиолиза молекул ЭДТА и ДОТА сигналы в масс-спектрах являются трудно идентифицируемыми, а концентрация лигандов в облученных образцах резко уменьшается, что свидетельствует о высокой радиолитической деградации данных соединений, дополнительно это подтверждается литературными данными.

Во второй части данной главы обсуждается разработка теоретического подхода по оценке радиолитической устойчивости. Первоначально была показана принципиальная возможность использования концепции локальной реакционной способности, реализованной на основе теории граничных орбиталей Фукуи [4] в расчете функций Фукуи и определении порядков связи, для прогнозирования продуктов радиолиза. Неудобства, связанные с необходимостью визуализации полученных функций, были решены путем перехода от функций Фукуи к индексам Фукуи, которые непосредственно показывают реакционную способность каждого атома по отдельности по отношению к электрофильным, нуклеофильными или радикальным частицам. Затем в качестве единого дескриптора реакционной способности был выбран двойной дескриптор (CDD – condensed dual descriptor) [5],[6]. Чем больше абсолютное значение двойного дескриптора, тем более реакционноспособным является атом, а знак дескриптора показывает предпочтительный тип атакующей частицы. Формулы, используемые для расчета вышеупомянутых параметров, показаны ниже (1)-(7).

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (1)$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r). \quad (2)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [p_k(N+1) - p_k(N-1)] \quad (3)$$

$$f_v^{+, \alpha} = q_N^\alpha - q_{N+1}^\alpha, \quad (4)$$

$$f_v^{-, \alpha} = q_{N-1}^\alpha - q_N^\alpha. \quad (5)$$

$$f_1 v^\dagger(0, \alpha) = 1/2 (q_1(N-1)^\dagger \alpha - q_1(N+1)^\dagger \alpha). \quad (6)$$

$$\Delta f_A = 2q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A \quad (7),$$

где f^+ - нуклеофильная функция Фукуи, f^- - электрофильная функция Фукуи, f^{rad} - радикальная функция Фукуи, ρ - электронная плотность, N - число электронов в системе, $f_v^{+, \alpha}$ - нуклеофильный индекс Фукуи на атоме α , $f_v^{-, \alpha}$ - электрофильный индекс Фукуи на атоме α , $f_v^{0, \alpha}$ - радикальные индексы Фукуи на атоме α , v - постоянный ядерный потенциал, q^α - заряд на атоме α , Δf_A - двойной дескриптор атома A .

Переход к использованию двойного дескриптора облегчил определение наиболее реакционноспособных центров в молекуле, однако его использование совместно с расчетом порядков связей по Майеру не позволяло во всех случаях точно определять продукты радиолиза. Важной проблемой стали разные значения дескриптора реакционной способности для симметричных атомов в одной молекуле. Для ее решения высказано предположение о необходимости учета существования молекул в растворах в различных конформациях.

В связи с этим для каждой молекулы было сгенерировано по 100 конформаций и усреднены значения двойного дескриптора для каждого атома по всем конформациям. Такой подход позволил добиться полного совпадения прогнозируемых продуктов радиолиза с обнаруженными экспериментально. В качестве примера важности учета влияния конформаций на полученные значения двойного дескриптора рассмотрим молекулу трибутилфосфата. Сравним полученные значения двойного дескриптора для оптимизированной геометрии молекулы (CDD_{opt}) и величины дескриптора, полученные при усреднении значений, рассчитанных для ста конформаций ($CDD_{конф}$). Нумерация неводородных атомов в молекуле показана на Рис. 2.

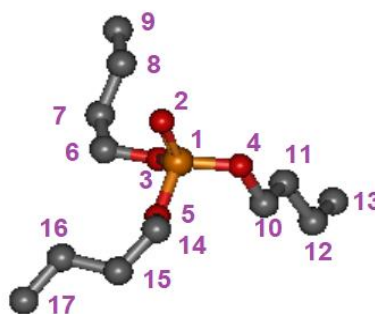


Рис.2. Нумерация неводородных атомов в молекуле ТФБ.

Так, наибольшие значения двойного дескриптора (которые показывают наиболее реакционные центры в молекуле) не совпадают не только по абсолютному значению, полученному двумя подходами, но и максимальные значения принадлежат различным

атомам (выделены жирным шрифтом в Табл.2). В случаях усреднения по всем конформациям распределение максимальных значений двойного дескриптора выглядит более логично, наиболее реакционными атомами являются атом фосфора, фосфорильный атом кислорода, а также атомы углерода, образующие эфирные связи. По результатам эксперимента по облучению раствора ТБФ в ацетонитриле и анализа продуктов радиолиза, а также согласно литературным данным, основными продуктами радиолиза являются дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты, получающиеся из молекулы трибутилфосфата путем отрыва эфирных групп. Тогда именно по атомам углерода, соединенным с эфирными кислородами, должна наблюдаться атака частиц для разрыва эфирных связей. Именно такое распределение реакционных центров в молекуле используется при учете конформационного вклада. Таким образом, очевидно преимущество учета существования различных конформаций молекул в растворе.

Таблица 2. Значения двойного дескриптора для молекулы ТБФ в случае оптимизированной структуры (опт) и в случае усреднения по 100 конформациям (конф). Нумерация атомов в молекуле показана на Рис.2.

Атом	P1	O2	O3	O4	O5	C6	C7	C8	C9
CDD _{опт}	0,024	0,107	0,128	0,053	0,139	0,034	0,005	0,091	0,089
CDD _{конф}	0,054	0,259	0,032	0,030	0,025	0,080	0,040	0,037	0,027
Атом	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	
CDD _{опт}	0,058	0,090	0,006	0,087	0,034	0,120	0,054	0,200	
CDD _{конф}	0,077	0,042	0,031	0,029	0,080	0,049	0,038	0,027	

Расчет электронных свойств каждой конформации требует определенных затрат вычислительных мощностей, поэтому количество конформаций для каждой молекулы не должно быть слишком большим. Их расчет должен занимать разумное время. С другой стороны, конформаций не должно быть слишком мало, целесообразно рассмотреть максимальное количество различных случаев. Для определения оптимального количества необходимых конформаций для ряда молекул сгенерировали набор из 500 конформаций и исследовали, как меняется максимальное значение среднеквадратичного отклонения (СКО) координат атомов в зависимости от числа конформаций. Результаты показаны на Рис.3. Важно отметить, что при увеличении числа конформаций графики данных зависимостей практически перестают меняться, и значение максимальной величины СКО

выходит на плато. Для большинства рассмотренных молекул это достигается при рассмотрении сотни сгенерированных конформаций.

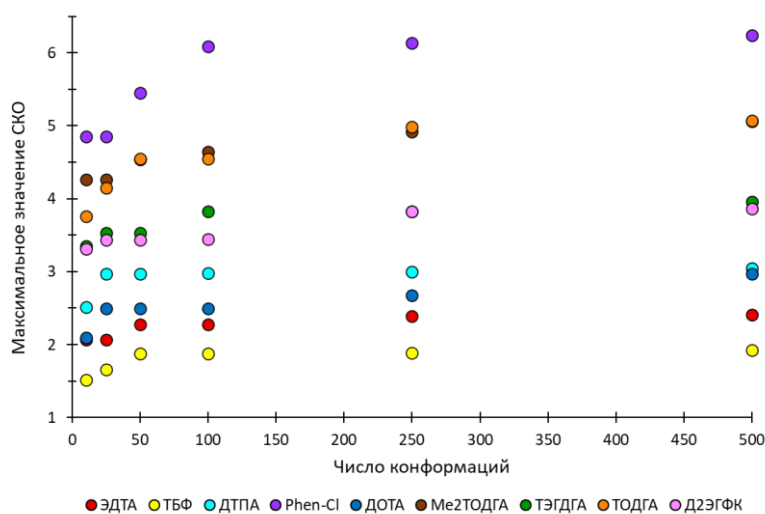


Рис.3. Зависимость максимального значения среднеквадратичного отклонения координат атомов от сгенерированного числа конформаций для различных молекул, структуры соединений приведены в Приложении.

Показана важность учета стерической доступности атомов в молекуле для атакующих частиц. Для этого для каждой молекулы дополнительно рассчитывали поверхность, доступную для атакующих частиц, по методу расчета поверхности, доступной для растворителя (SASA - solvent-accessible surface area). В качестве самой маленькой возможной частицы был выбран протон. Полученное значение двойного дескриптора для каждого атома в молекуле, умноженного на долю от его поверхности, входящей в SASA, и усредненное по всем конформациям назвали $CDD \times SASA_k$. С помощью $CDD \times SASA_k$ дескриптора в работе впервые объяснено увеличение радиолитической устойчивости молекулы ТЕДГА [7] при ее метилировании за счет стерической недоступности эфирной связи при введении $-CH_3$ групп.

Таким образом, для молекул ТБФ, ТОФО, ФО-1, Д2ЭГФК, ДОТА и ЭДТА было сгенерировано по 100 случайных конформаций, для каждой конформации для каждого атома рассчитано значение дескриптора $CDD \times SASA_k$ и затем усреднено по всем конформациям. Полученное распределение оценено с использованием квантиля уровня 0,85, данная величина была названа CRD (Chemistry Reactivity Descriptor – дескриптор химической реакционной способности). Квантиль уровня α — значение, которое заданная случайная величина не превышает с вероятностью α . Полученные данные CRD линейно коррелируют с экспериментально полученными константами радиолиза с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,97$.

Можно заметить, что с точки зрения определения реального распределения заряда в молекуле в растворе правильнее рассматривать не среднее значение CDD атома по всем конформациям, а делать это с учетом вероятности возникновения данной конформации в растворе. В данной работе рассчитаны значения CRD для водорастворимых молекул дигликольамидов. Константы радиолиза для них получены в одинаковых условиях в работе [1], при этом отбор конформаций осуществлялся с учетом вероятности появления их в растворе.

Для этого выбрали 20 конформаций для каждой молекулы следующим методом. Сгенерировали 200 конформаций для каждой структуры, вычислили энергию каждой молекулы с учетом энергии сольватации (где растворителем является вода). Затем выбрали конформацию с минимумом энергии и другие 19 конформаций с энергией, превышающей минимальную не более чем на 20 ккал/моль (т.е. только те конформации, которые термодинамически могут существовать в растворе) и с максимальными значениями среднеквадратичного отклонения координат атомов (чтобы покрыть поверхность потенциальной энергии максимально широко).

Значения $CDD \times SASA_k$ для каждой конформации рассчитаны с помощью простого полуэмпирического расчета, реализованного в ХТВ с помощью GFN2-ХТВ и analytical linearized Poisson-Boltzmann (ALPB) [8], полученные значения усреднены для каждой молекулы по конформациям с учетом вероятности существования этой конформации в растворе. Вероятность рассчитывали на основе энергии Гиббса, полученной с помощью ХТВ для каждой конформации. Следует отметить, что, несмотря на длинное описание процесса, его автоматизация в сочетании с отсутствием оптимизации геометрии DFT привела к значительной экономии времени по сравнению с первым подходом. Полученные данные CRD (квантиля 0,85 от распределения усредненных значений $CDD \times SASA_k$ в молекуле) линейно коррелируют с константами радиолиза с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,82$.

Таким образом, разработанный подход по оценке радиолитической устойчивости соединений позволяет получать значения констант радиолиза в различных растворителях. При использовании более быстрого полуэмпирического расчета коэффициент корреляции имеет более низкое значение, но по сравнению с использованием DFT квантово-химических расчетов существенно снижаются необходимые вычислительные мощности, при этом точности модели (0,82) достаточно для ее использования. В данной части работы на примере радиолиза ацетилацетона показано, что разработанный подход может быть применен и для анализа радиолиза растворителей.

Третья часть третьей главы начинается с описания N,O-донорных лигандов на основе пиридина, бипиридина и фенантролина. Показано, что энергия предорганизации количественно связана с эффективностью экстракционного выделения Am и Eu для соединений на основе пиридина. Для бипиридиновых лигандов такая зависимость имеет только качественный характер. Однако для фенантролиновых экстрагентов не наблюдается корреляции между выделением и разделением актиноидов и лантаноидов и энергией предорганизации. Поэтому для данного класса соединений проведено подробное исследование электронной структуры лигандов, комплексов и связи металл-лиганд.

Исследуемыми соединениями являлись лиганды на основе фенантролина с различными заместителями в положениях 4,7 и 2,9 (Рис.4).

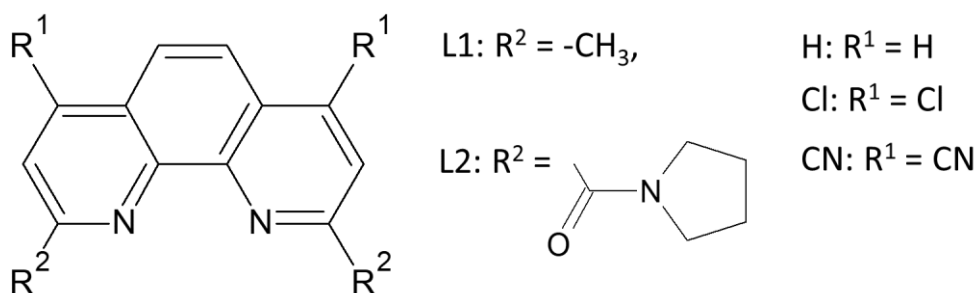


Рис. 4. Структуры фенантролиновых лигандов, исследованных в работе.

Для данного ряда соединений спектрофотометрически измерены константы связывания (Табл.3).

Таблица 3. Спектрофотометрические константы связывания лигандов с Eu(III).

Лиганд	L1-H	L1-Cl	L2-H	L2-Cl	L2-CN
Lg K	4.67 ± 0.03	3.72 ± 0.16	5.92 ± 0.14	5.90 ± 0.09	6.31 ± 0.12

Комплекс L2-CN с нитратом европия(III) впервые синтезирован в данной работе (L2-CN-Eu). Структура комплекса определена с помощью EXAFS спектроскопии на L₃-крае европия. Полученные межатомные расстояния сравнивали с расстояниями, рассчитанными при оптимизации геометрии комплекса, данные представлены в Табл.4 и на Рис.5. Оптимизацию геометрии осуществляли в несколько этапов: 1) конформационный анализ с использованием полуэмпирического гамильтониана PM7 [9], с использованием зарядовой модели SPARKLE [10], 2) оптимизация геометрии с использованием DFT BP86/def2-SVP, 3) оптимизация геометрии на уровне DFT D3-

B3LYP/def2-TZVPP RJCOSX [11]. Для расчета систем, содержащих атомы европия, дополнительно использовали базис SARC-DKH-TZVP [12].

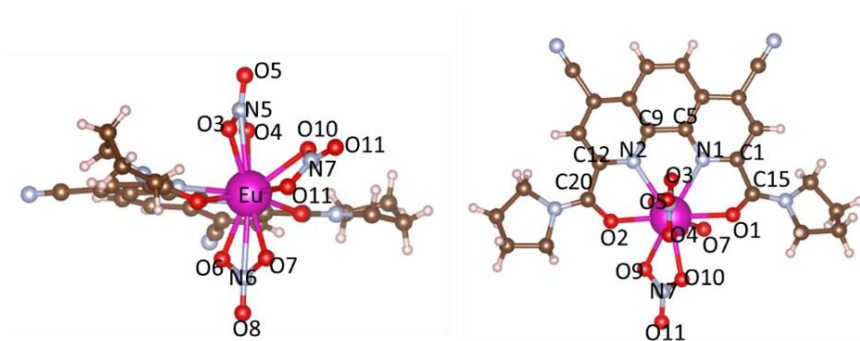


Рис.5. Нумерация основных неводородных атомов в структуре комплекса L2-CN-Eu.

В структуре, полученной с помощью теоретического моделирования, расстояния несколько больше, чем по данным EXAFS, что вероятно связано с моделированием комплекса в растворе, в то время как экспериментальные данные были получены для твердых образцов. Тем не менее, выбранный подход к оптимизации геометрии позволил корректно смоделировать структуру комплексного соединения, поэтому далее с его помощью получены геометрии всех исследуемых лигандов и комплексов.

Таблица 4. Межатомные расстояния R в комплексе L2-CN-Eu, полученные на основе EXAFS-спектроскопии и при оптимизации геометрии комплекса (опт). Нумерация атомов показана на Рис.5.

Связь	R _{EXAFS}	R _{опт}	Связь	R _{EXAFS}	R _{опт}
Eu – O1	2.417	2.485	Eu – N1	2.581	2.617
Eu – O2	2.358	2.451	Eu – N2	2.581	2.685
Eu – O3	2.538	2.520	Eu – N5	2.884	2.865
Eu – O4	2.538	2.531	Eu – N6	2.884	2.862
Eu – O5	4.207	4.074	Eu – N7	3.027	2.961
Eu – O6	2.538	2.451	Eu – C20	3.245	3.307
Eu – O7	2.417	2.414	Eu – C15	3.245	3.185
Eu – O8	4.089	4.070	Eu – C1	3.427	3.419
Eu – O9	2.642	2.437	Eu – C12	3.427	3.520
Eu – O10	2.417	2.421	Eu – C5	3.530	3.540
Eu – O11	4.207	4.176	Eu – C9	3.530	3.568

Для исследования электронных параметров молекул кроме точного воспроизведения структуры соединений необходимо корректно воспроизвести строение молекулярных орбиталей и распределение электронной плотности. Для подбора теоретического метода различными теоретическими подходами были смоделированы спектрофотометрические данные для образцов ряда фенантролиновых лигандов и их комплексов, показывающие переходы с внешних молекулярных орбиталей. Также получены теоретические спектры XANES для К-края атомов азота, показывающие переходы с внутренних орбиталей азотных атомов. Смоделированные спектры сравнивали с экспериментальными данными. XANES снимали именно с атомов азота, так как они являются одними из центров связывания с металлами в молекуле фенантролина.

Спектральные данные для всех молекул были смоделированы также с использованием различных DFT функционалов и базисных наборов, результаты для некоторых соединений показаны на Рис.6. На основе полученных данных выбран оптимальный расчетный подход на основе теории функционала плотности с использованием дисперсионной поправки Гримме D4 [13], мета-гибридного функционала с градиентно-обобщённой аппроксимацией TPSSH и трехэкспоненциального базисного набора def2-TZVP[14] и поправки RIJCOSX. Для расчета систем, содержащих атомы европия, дополнительно использовали базис SARC-DKH-TZVP.

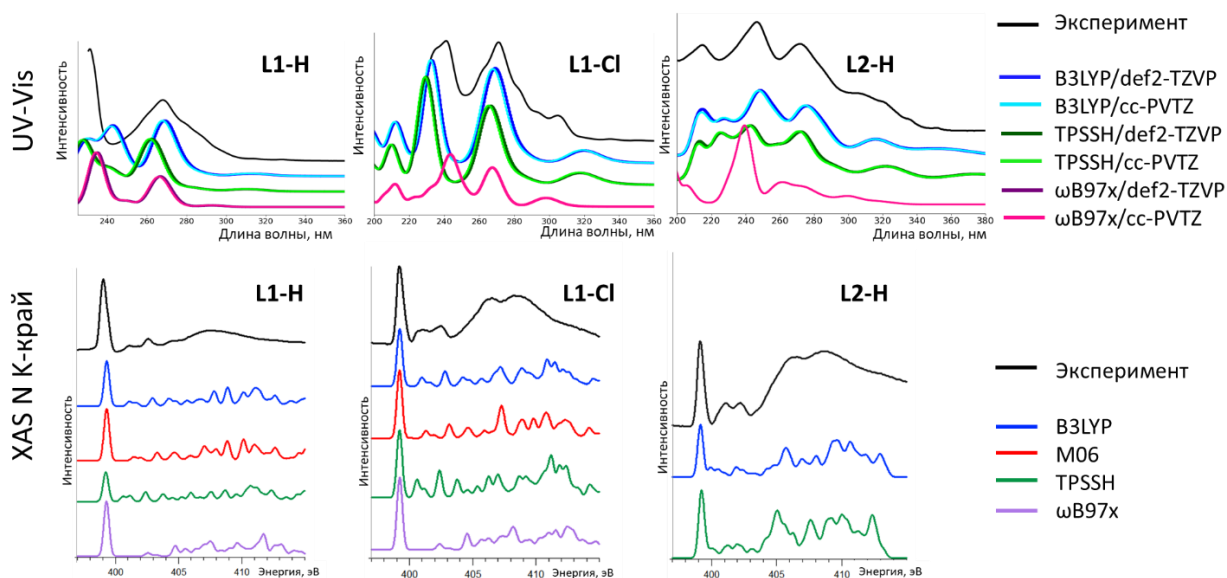


Рис.6. Экспериментальные и теоретически смоделированные с использованием различных расчетных подходов спектры поглощения в УФ-видимой области и XAS-спектры, полученные для К-края азота.

В экспериментальных данных XANES наблюдался сдвиг положения первого пика при комплексообразовании в более высокоэнергетическую область (Рис.7). По данным теоретического моделирования, энергия 1s-орбитали азота и энергия нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) в комплексе линейно коррелируют с экспериментально наблюдаемым сдвигом энергии белой линии при комплексообразовании (Рис.8).

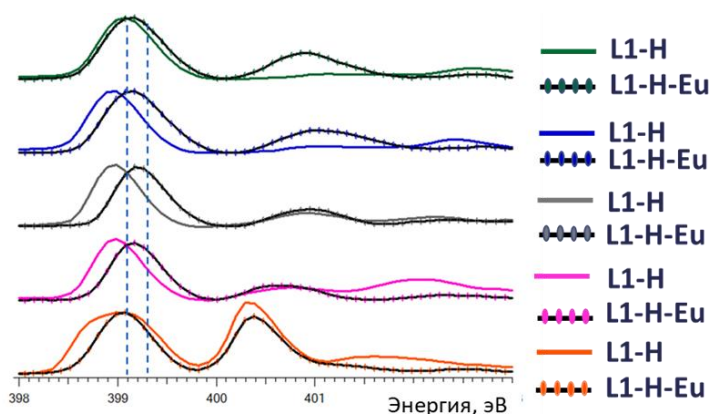


Рис.7. Экспериментальные данные XAS, полученные для К-края азота для исследованных лигандов и комплексов.

Таким образом, рассчитанные энергии орбиталей имеют единый линейный сдвиг относительно реальных значений, однако выбранный расчетный подход позволяет корректно сравнивать полученные данные для разных соединений между собой.

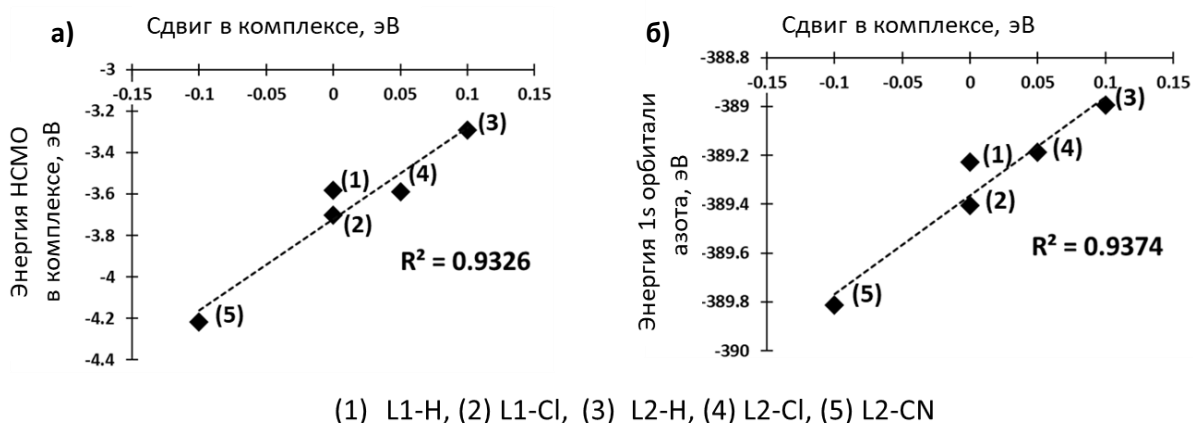


Рис.8. Зависимости от энергетического сдвига первого перехода в комплексах относительно лигандов от а) энергии НСМО в комплексах, б) энергии 1s орбитали N.

В четвертой части данной главы обсуждаются электронные свойства лигандов и комплексов и их влияние на степень связывания металл-лиганд. Точное соответствие между теоретической и экспериментальной молекулярной орбитальной структурой позволило использовать рассчитанные электронные свойства молекул для дальнейшего анализа. Во-первых, был проведен анализ QТАИМ, основанный на теории Бейдера [15],[16]. Карта критических точек (СР) (3,-3), (3,-1) и пути СР показали хорошее соответствие между молекулярной структурой и полученным СР. Для примера на Рис.9 показаны данные, полученные для комплекса L2-CN-Eu. Рассчитаны свойства электронной плотности в СР связей между атомами азота фенантролина и европия (Табл. 5). Значения плотности энергии $E(r)$ оказались отрицательными для атомов азота фенантролина в L1-группе и положительными для L2-группы комплексов. Таким образом, сделан вывод о частично ковалентном характере связи азот-европий для лигандов L1-группы и в основном электростатическом взаимодействии между металлом и лигандом для веществ L2.

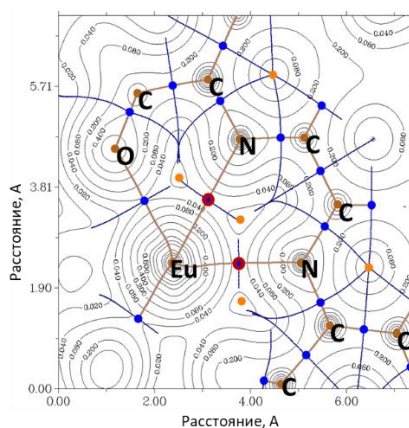


Рис.9. Карта критических точек и путей между ними, полученная для лиганда L2-CN с помощью QТАИМ анализа.

Несмотря на вывод о частичном ковалентном вкладе в связывание лигандов L1, анализ QТАИМ не определяет природу различий в связях, образованных лигандами. Кроме того, QТАИМ не позволяет делать какие-либо прогнозы для практического руководства по синтезу новых лигандов.

Таблица 5. Свойства в критической точке связи фенантролиновых атомов азота с европием в комплексах, полученных с помощью QТАИМ анализа.

Атом	QТАИМ свойство в точке связи азот-европий	L1-H	L1-Cl	L2-H	L2-Cl	L2-CN
N	Плотность всех электронов	0.0488	0.0431	0.0298	0.0321	0.0332
	Плотность энергии $E(r)$	-0.0030	-0.001	0.0009	0.0006	0.0006
	Лапласиан электронной плотности	0.1713	0.1400	0.1047	0.1148	0.1191

Все рассчитанные электронные свойства для атомов азота фенантролина в лигандах и комплексах представлены в Табл.6. Важно, что только добавление группы -CN привело к заметным изменениям в величине частичных зарядов на атомах азота, в то время как добавление амидной группы не повлияло на электронное состояние атома азота фенантролина. Однако заряды азота уменьшились примерно на 0,06 заряда электрона по абсолютной величине в случае присутствия амидной группы после комплексообразования с нитратом европия. Но для группы L1 тенденция была обратной, и атомы азота имели более высокое абсолютное значение заряда при заряде 0,06 электрона. В первом приближении можно предположить одинаковую подвижность заряда для обеих групп молекул, однако изменение знака заряда при комплексообразовании различно для групп L1 и L2. Сделано предположение о более сложном перераспределении зарядов в молекулах в процессе комплексообразования и проанализирована электронная плотность всей ароматической системы.

Таблица 6. Рассчитанные электронные свойства в лигандах и комплексах.

Свойство	L1-H	L1-Cl	L2-H	L2-Cl	L2-CN
NPA заряд N (лиганд)	-0.378	-0.378	-0.377	-0.376	-0.357
NPA заряд O (лиганд)	-	-	-0.605	-0.598	-0.592
Энергия НСМО (лиганд), eV	-0.0652	-0.079	-0.0873	-0.0987	-0.1235
Электронная плотность на N (лиганд)	198.9	198.9	198.9	198.9	198.9
NPA заряд на N (комплекс)	-0.434	-0.433	-0.318	-0.313	-0.296
NPA заряд на Eu (комплекс)	0.915	0.922	0.45	0.378	0.378
NPA заряд на O (комплекс)	-	-	-0.504	-0.502	-0.5
Энергия НСМО (комплекс), eV	-3.581	-3.7027	-3.2923	-3.5879	-4.2187
Электронная плотность на N (комплекс)	198.7	198.7	198.8	198.8	198.8
Разница NPA заряде на N	-0.056	-0.055	0.059	0.063	0.061
Разница энергий НСМО	-3.5158	-3.6237	-3.205	-3.4892	-4.0952
Разница электронной плотности на N	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1
Полный заряд ароматической системы (лиганд)	-1.292	-1.008	-1.374	-1.106	-1.054
Полный заряд ароматической системы (комплекс)	-1.038	-0.789	-1.007	-0.743	-0.675
Разница заряда ароматической системы	0.255	0.219	0.367	0.363	0.379
Константа связывания	4.67	3.72	5.92	5.90	6.31

Были просуммированы заряды всех атомов ароматической системы фенантролина (как углерода, так и азота) в свободных лигандах и в комплексах. Во-первых, присутствие акцепторных групп в системе фенантролина (-Cl или -CN) значительно уменьшает величину общего заряда. Общее значение заряда в случае группы L2 примерно на 0,1 заряда электрона выше, чем в группе L1 с теми же группами замещения. Однако сумма

зарядов в комплексах одинакова для систем с одинаковыми функциональными группами в 4,7 положениях фенантролина (например, L1-H и L2-H, L1-Cl и L2-Cl). Разница в суммарном заряде ароматической системы в лиганде и соответствующем комплексе была определена как $dq_{\text{аром}}$. Таким образом, разница значений $dq_{\text{аром}}$ намного выше для системы L2. Это означает, что общая зарядовая подвижность системы лигандов значительно больше в присутствии амидных фрагментов.

Более того, полученные значения $dq_{\text{аром}}$ коррелируют с экспериментальными значениями констант устойчивости, полученными спектрофотометрически ($R^2 = 0,97$, Рис.10). Можно сделать вывод, что вся ароматическая π -система лиганда вовлечена в процесс комплексообразования. Важно отметить, что присутствие акцепторных групп в фенантролиновой системе уменьшает общий ароматический заряд, но в совокупности с введением амидных атомов кислорода, которые сильно уменьшают заряд на атоме металла, акцепторные группы делают электронную систему более гибкой.

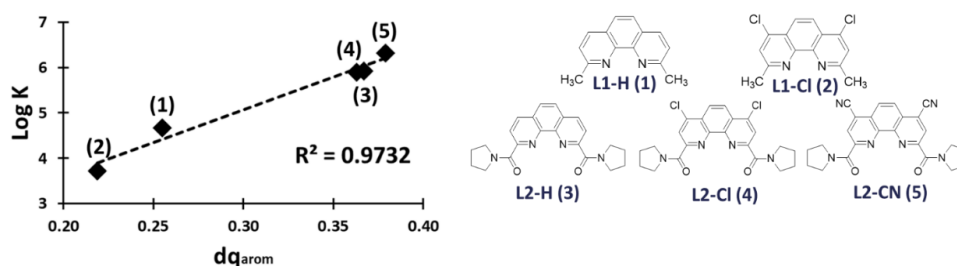


Рис.10. Зависимость константы связывания лигандов с нитратом европия от значения разницы в суммарном заряде ароматической системы в лиганде и соответствующем комплексе ($dq_{\text{аром}}$).

Основными результатами работы являются:

- В комплексных соединениях европия и экстрагентов на основе 1,10-фенантролина сила связи металл-лиганд зависит от подвижности заряда в ароматической системе. Изменение заряда в ароматической системе лиганда коррелирует со значением десятичного логарифма константы связывания Eu-лиганд ($R^2 = 0,97$).
- Введение амидных заместителей в положения 2,9 и акцепторных заместителей в положения 4,7 приводит к уменьшению заряда европия и большей подвижности электронной плотности при образовании комплексов.
- Показано, что DFT, D4 RIJCOSX TPSSH/def2-TZVP метод расчета позволяет моделировать как спектры УФ-видимого диапазона, так и XANES-спектры органических экстрагентов и их комплексов с лантаноидами. Данный подход позволяет одновременно моделировать электронное строение верхних и нижних электронных уровней таких систем.

- С помощью оценки локальной реакционной способности на основе теории граничных орбиталей Фукуи построена количественная модель радиолитической устойчивости соединений по отношению к внешнему гамма-облучению ($R^2 = 0,97$). Расчет двойного дескриптора и порядков связи по Майеру определяет наиболее вероятные продукты радиолиза молекул разных классов органических соединений.
- Показано, что разработанный подход может быть применен не только к экстрагентам, но и к анализу радиолиза растворителя на примере ацетилацетона. Рассчитано, что основными радиолитическими процессами при облучении ацетонитрила являются отрыв метильной группы, образование ацетона и уксусной кислоты.
- Впервые объяснено повышение радиолитической устойчивости дигликольамидов при их метилировании за счет снижения стерической доступности эфирной связи для атакующих частиц.
- Показано, что учет конформационной подвижности молекулы позволяет верно определять реакционную способность идентичных сайтов в молекуле и глобальные минимумы в геометрии комплексов.

Выводы по данной работе:

1. Разработан новый подход на основе локальной реакционной способности, заключающийся в генерации молекул и выполнении квантово-химических расчетов, позволяющий получить за один расчет данные, необходимые для оценки радиолитической устойчивости и эффективности связывания металл-лиганд. В новом подходе в качестве исходных данных используется только двумерная структура молекулы, а результаты получаются с минимизацией человеческого фактора и за время, позволяющее использовать его на предсинтетическом этапе.
2. С использованием новой концепции предложен подход к дизайну фенантролиновых экстрагентов: введение жесткого донора (O) позволяет регулировать ковалентность связи металл-лиганд (и коэффициент разделения трехвалентных f-элементов) за счет изменения подвижности заряда в ароматической системе. Изменение заряда в ароматической системе лиганда коррелирует со значением десятичного логарифма константы связывания Eu-лиганд ($R^2 = 0,97$).
3. С использованием новой концепции предложена количественная модель радиолитической устойчивости органических соединений, коэффициент детерминации составил 0,97. Данный подход позволяет сравнивать между собой устойчивость молекул разных классов органических веществ к гамма- и бета-облучению, определять наиболее вероятные продукты радиолиза, и исследовать поведение чистых растворителей и лигандов в растворах при облучении.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI.

1. **Smirnova, A.** A search of a quantitative quantum-chemical approach for radiolytic stability prediction / A. Smirnova, A. Mitrofanov, P. Matveev, T. Baygildiev, V. Petrov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V.22. – P. 14992-14997 (WoS, Scopus, Q1, IF 3.95, 80%).
2. Egorova, B. V. Investigating the Bismuth Complexes with Benzoazacrown Tri - and Tetra - Acetates / B. V. Egorova, E. V. Matazova, G. Yu. Aleshin, A. D. Zubenko, A. V. Pashanova, E. A. Konopkina, A. A. Mitrofanov, **A. A. Smirnova**, A. L. Trigub, V. A. Karnoukhova, O. A. Fedorova, S. N. Kalmykov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V.33. – P. 3344-3354 (WoS, Scopus, Q2, IF 2.55, 30%).
3. Matveev, P. I. Testing a simple approach for theoretical evaluation of radiolysis products in extraction systems. A case of N,O-donor ligands for Am/Eu separation / P. I. Matveev, A. A. Mitrofanov, V. G. Petrov, S. S. Zhokhov, **A. A. Smirnova**, Yu. A. Ustynyuk, S. N. Kalmykov // *RSC advances.* – 2017. – V.7. – P.55441-55449 (WoS, Scopus, Q1, IF 4.04, 40%).
4. Borisova, N. Screening of the Structure of Americium Extractants Based on a 2,2'-Bipyridyl Scaffold: a Simple Way to a N₂O₂-Tetradentate Ligands Library for Rational Design of An/Ln Extractants / N. E. Borisova, A. V. Ivanov, P. I. Matveev, **A. A. Smirnova**, E. V. Belova, S. N. Kalmykov, B. F. Myasoedov // *Chemistry Select.* – 2018. – V.3. – P.1983–1989 (WoS, Scopus, Q2, 2.31, 30%).

Список цитируемой литературы:

1. Wilden, A. Radiolytic and hydrolytic degradation of the hydrophilic diglycolamides / A. Wilden, B. J. Mincher, S. P. Mezyk // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2018. – V.36(4). – P. 347-359.
2. Sharma, S. Comparative studies on radiolytic degradation of deuterium labeled and unlabeled tributyl phosphates / S. Sharma, S. K. Ghosh, D. B. Naik, P. S. Dhami, J. N. Sharma // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – V.302(1). – P. 583-591.
3. Mincher, B. J. Radiation chemistry and the nuclear fuel cycle / B. J. Mincher, G. Elias, L. R. Martin, S. P. Mezyk // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2009. – V.282(2). – P. 645-649.
4. Fukui, K. Role of frontier orbitals in chemical reactions // *Science.* – 1982. – V.218. – P.747-754
5. Morell, C. New dual descriptor for chemical reactivity / C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V.109(1). – P. 205-212.
6. Martínez-Araya, J. I. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor

- than Fukui functions? // *J. Math. Chem.* – 2014. – V.53(2). – P. 451-465.
7. Galán, H. Gamma-radiolytic stability of new methylated TODGA derivatives for minor actinide recycling / H. Galán, C. A. Zarzana, A. Wilden // *Dalt. Trans.* – 2015. – V.44(41). – P. 18049-18056.
 8. Bannwarth, C. GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions / C. Bannwart, S. Ehlert, S. Grimme // *J. Chem. Theory Comput.* – 2019. – V.15(3). – P. 1652-1671.
 9. Stewart J. J. P. James J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Mol. Modeling* – 2013. – V.19. – P. 1-32.
 10. Stewart J. J. P. MOPAC2016. Colorado Springs, CO, USA.
 11. Kossmann, S. Efficient Structure Optimization with Second-Order Many-Body Perturbation Theory : The RIJCOSX-MP2 / S. Kossmann, F. Neese // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2010. – V.6. – P. 2325-2338.
 12. Pantazis, D. A. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Lanthanides / D. A. Pantazis, F. Neese // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. – V.5. – P. 2229-2238.
 13. Caldeweyher, E. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems / E. Caldeweyher, J. M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V.22(16). – P.8499-8512.
 14. Schäfer, A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V.97. – P. 2571-2577. 15. Cortés-Guzmán F., Bader R.F.W. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 5–6. P. 633–662.
 16. Bader R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Clarendon Press, 1994. 438 p.

Приложение

Название	Обозначение	Структурная формула	Название	Обозначение	Структурная формула
Три-н-бутилфосфат	ТБФ		Этилендиамин оацетоуксусная кислота	ЭДТА	
Триоктилфосфиноксид	ТОФО		N,N,N',N'-тетраметилдигликоламид	ТМДГА	
Ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота	Д2ЭГФК		N,N,N',N'-тетраэтилдигликоламид	ТЕДГА	
2,6-бис-(дифенилфосфино)-пиридин	ФО-1		Метил-N,N,N',N'-тетраэтилдигликоламид	МеТЕДГА	
1,4,7,10-тетрааза-циклододекан-1,4,7,10-тетроуксусная кислота	ДОТА		Диметил-N,N,N',N'-тетраэтилдигликоламид	Ме2ТЕДГА	

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Митрофанову Артёму Александровичу за постоянный интерес к работе, помощь в постановке задач и обсуждении результатов. Автор выражает благодарность научным коллективам линий ROBL BM20 и ID32 центра синхротронного излучения ESRF за помощь в проведении XAS-экспериментов. Автор благодарит сотрудников лаборатории органического синтеза МГУ, предоставивших автору изученные в работе лиганды. Огромную благодарность автор выражает всему коллективу кафедры радиохимии МГУ и ее заведующему д.х.н., профессору, академику РАН Степану Николаевичу Калмыкову за всестороннее содействие.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Квашину Кристину Олеговну, к.х.н., доцента Матвеева Петра Игоревича, к.х.н., доцента Петрова Владимира Геннадиевича за руководство в отдельных экспериментальных исследованиях, полезные обсуждения и важные замечания.

Работа выполнена в рамках проекта № 075-15-2020-782 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова