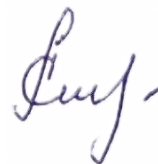


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи



Смирнова Анастасия Андреевна

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

1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., с.н.с. Митрофанов Артем Александрович

Москва – 2022

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	11
2.1. Проблемы обращения с отработанным ядерным топливом	11
2.1.1. Переработка отработавшего ядерного топлива.....	11
2.1.2. Ядерно-физические и химические свойства нуклидов Am, Cm и лантаноидов	13
2.1.3. Требования к лигандам.....	14
2.2. Процессы комплексообразования и радиолиза с точки зрения реакционной способности молекул	17
2.2.1. Комплексообразование	17
2.2.2. Радиолиз	19
2.3. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия как способ изучения комплексов	20
2.4. Моделирование систем с лантаноидами и актиноидами методами квантовой химии	23
2.4.1. Основы квантово-химических вычислений.....	23
2.4.2. Моделирование систем с атомами лантаноидов и актиноидов	26
2.4.3. Оценка реакционной способности молекул	30
2.5. Обзор экстракционных систем для выделения и разделения лантаноидов и актиноидов	35
2.5.1. Подходы по обращению с ОЯТ	35
2.5.2. Использование трибутилфосфата и окисления америция.....	37
2.5.3. TALSPEAK-процесс и использование экстрагента Д2ЭГФК.....	39
2.5.4. TRUEX-процесс и CMPO экстрагенты	40
2.5.5. DIAMEX-процесс и дигликольамиды в качестве экстрагентов	41
2.5.6. SANEX-процессы	45
2.5.7. EXAm-процесс.....	46
2.5.8. ADAAM-процесс	47
2.5.9. Разработка новых экстракционных систем	47
2.6. Выводы из обзора литературы	52

3. Экспериментальная часть	54
3.1 Реагенты и материалы.....	54
3.2. Эксперименты по изучению радиолитической устойчивости.....	56
3.3. Синтез комплексов.....	57
3.4. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия	58
3.5. Квантово-химическое моделирование	59
3.6. Моделирование и обработка XAS-спектров.....	60
4. Результаты и обсуждения.....	62
4.1. Радиолиз.....	62
4.1.1. Эксперимент по облучению	62
4.1.2. Определение продуктов радиолиза	65
4.2. Теоретическое моделирование радиолиза	75
4.3. Исследование комплексов лигандов на основе 1,10-фенантролина	89
4.3.1. Обоснование подхода	89
4.3.2. Выбор экстрагентов	90
4.3.3. Подбор расчетного подхода для оптимизации геометрии.....	94
4.3.4. Структура комплекса L2-CN.....	95
4.3.5. Подбор расчетного подхода для моделирования электронных свойств.....	99
4.3.6. Моделирование спектров УФ-видимой области.....	102
4.3.7. Моделирования XAS-спектров	103
4.3.8. Воспроизведение электронной структуры с помощью TDDFT-расчетов.....	105
4.4. Расчет электронных свойств комплексных соединений	106
5. Выводы:.....	113
6. Список литературы	114
7. Приложения	128

1. Введение

Сегодня около 11% мирового производства электроэнергии приходится на атомную энергетику. С каждым годом растет общее количество атомных энергоблоков в мире, что связано с большой эффективностью работы атомных электростанций (АЭС) и возможностью получать энергию в различных климатических зонах вне зависимости от природных условий [1]. Другим важным фактором использования ядерной энергетики является стратегия декарбонизации мировой экономики к 2050 году, к которой стремятся страны-участки ООН в рамках Парижского соглашения [2]. В ряде случаев именно атомная промышленность способна заменить традиционные углеродные источники энергии, при этом сильно сокращая выбросы углекислого газа в атмосферу.

Однако критической проблемой использования атомной энергетики является накопление отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Принятым на сегодня подходом по решению данной проблемы является выделение урана и плутония, а также концепция фракционирования и трансмутации, которая позволяет существенно сократить активность захораниваемых отходов и повысить эффективность работы АЭС за счет замыкания ядерно-топливного цикла.

Одной из ключевых технологических задач при таком подходе является выделение и разделение америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III). Основным промышленным подходом по выделению металлов является жидкость-жидкостная экстракция с использованием органических лигандов.

Для таких задач подбор лигандов обычно связан с долгим путем синтеза набора органических соединений, проверки их экстракционных свойств и радиолитической устойчивости. Для существенного сокращения используемых материальных, временных ресурсов и необходимого ученым-исследователям времени работы с радиоактивностью, важно теоретически моделировать свойств соединений еще до стадии синтеза. В данной работе рассматривается экстракционное разделение f-элементов, а точнее, квантово-химические основы выбора лиганда 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.

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.

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

Научная новизна работы заключается в том, что 1) впервые предложена количественная оценка радиолитической устойчивости соединений на основе

только структурной формулы, 2) впервые показана важность учета генерации конформаций и усреднения электронных свойств молекул по всем конформациям для моделирования их радиолитической стабильности, 3) впервые получен комплекс лиганда на 9-(пирролидин-1-илкарбонил)-1,10-фенантролин-2-ила с амидными пирролидиновыми заместителями в положениях 2,9 и нитрильными группами в положениях 4,7, 4) 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, 5) впервые показана важность учета стерической доступности атомов в молекулах для объяснения и определения продуктов радиолиза, в том числе, было дано объяснение устойчивости к гамма-облучению дигликольамидов при их метилировании.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании 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. Использование большого числа исходных конформаций позволяет определить глобальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. Кроме того, в работе был проведен глубокий анализ выбора метода расчета электронных свойств органических молекул и их комплексных соединений с металлами. На основе рентгеновской-абсорбционной спектроскопии (XAS) и спектрофотометрии видимого излучения был подобран теоретический подход, позволяющий корректно описывать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов.

Практическая значимость работы заключается в том, что 1) 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, 2) разработана модель, позволяющая количественно оценивать радиолитическую устойчивость органических соединений и определять основные продукты гамма- и бета-радиолиза, используя

в качестве начальных данных только 2D структурные формулы исследуемых молекул. Предложенные подходы и разработанные модели в совокупности позволяют оценить перспективность использования лиганда в технологическом процессе переработки ОЯТ на этапе разделения лантаноидов, америция и кюрия.

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, MORAC, Multiwfn, Gabedit, Demeter, а также с использованием языка программирования Python и ряда специальных библиотек.

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
- 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); CECAM 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).

Результаты, описанные в диссертационной работе, **опубликованы в четырех статьях:**

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 (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 (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 (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 (Q2, 2.31, 30%).

Сокращения и обозначения

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

АЭС – атомная электростанция

ВАО – высокоактивные отходы

DFT – density functional theory – теория функционала плотности

XAS - X-ray absorption spectroscopy – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

EXAFS - extended X-ray absorption fine structure

HERFD XANES - high-energy-resolution fluorescence-detected X-ray absorption near-edge structure

MBO – Mayer's bond order – порядок связи по Майеру

NBO – Natural bond order – порядок связи, полученный с использованием естественного анализа заселенности

QTAIM – quantum theory of atoms in molecules – квантовая теория атомов в молекулах

CDD – condensed dual descriptor – двойной дескриптор

SASA - solvent-accessible surface area – площадь, доступная для растворителя

ВЭЖХ-МС – Высокоэффективная жидкостная хроматография и тандемная масс-спектрометрия

ВЗМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь

UV-Vis – УФ-Вид. – ультрафиолетовая и видимая область электромагнитного излучения

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ЛМО – локализованная молекулярная орбиталь

ДГА – дигликольамиды

СКО – среднее квадратичное отклонение

2. Обзор литературы

2.1. Проблемы обращения с отработанным ядерным топливом

2.1.1. Переработка отработавшего ядерного топлива

Сегодня атомная отрасль встречается с рядом трудностей, одной из ключевых из них является накопление большого количества ОЯТ, образующегося в процессе работы АЭС. Если для работы АЭС используется топливо на основе UO_2 или смешанном диоксиде $(U,Pu)O_2$ (*Mixed Oxides* - МОХ-топливо), то в ОЯТ содержится большое количество изотопов урана и плутония. Ряд нуклидов данных металлов можно повторно использовать в качестве топлива для атомных реакторов. Концепция замкнутого ядерного топливного цикла [3], к которому планируют перейти многие страны, включая Российскую Федерацию, в первую очередь направлена именно на повторное вовлечение урана и плутония в ядерно-топливный цикл.

Основным способом совместного извлечения урана и плутония из ОЯТ и дальнейшего их разделения сегодня является ПУРЕКС процесс [4]. Для этого ОЯТ растворяют в азотной кислоте (в диапазоне от 2 до 8 моль/л в зависимости от состава топлива и способа переработки [5][6]), после чего с помощью жидкость-жидкостной экстракции 30% раствором три-н-бутилфосфата (ТБФ) в керосине выделяют уран и плутоний. Затем, для непосредственного отделения металлов друг от друга, производят восстановление плутония до степени окисления +3. В этом электронном состоянии плутоний плохо удерживается ТБФ и переходит в водную фазу, уран же остается в органическом растворе.

Водная фаза, образующаяся после экстракционного выделения урана и плутония, называется высокоактивными отходами (ВАО), ее состав определяется химическим составом материала топлива, обогащением топлива по различным делящимся нуклидам, степенью выгорания топлива, наличием и составом выгорающих нейтронных поглотителей, временем выдержки топлива перед его переработкой, способом растворения, методикой осуществления экстракции и пр. Концепция радиоэквивалентности подразумевает возможность попадания ВАО в окружающую среду только при снижении их суммарной активности до уровня

природного урана в равновесии со своими дочерними нуклидами, который был исходно использован для получения топлива. Чтобы снизить активность ВАО, их переводят в твердое состояние и помещают в подземные хранилища. Но при этом необходимо прогнозировать устойчивость хранилища и твердого состояния ВАО на сотни тысяч лет [7], что в общем случае является практически неосуществимой задачей. Кроме того, подбор оптимальной матрицы для отверждения ВАО на данный момент все еще является открытым вопросом.

Другим способом обращения с ВАО является концепция предварительного частичного фракционирования и трансмутации до этапа захоронения [8][9]. Основным достоинством такого подхода является снижение суммарной радиоактивности в долгосрочной перспективе за счёт выделения и «дожигания» в реакторах на быстрых нейтронах минорных актиноидов, которые имеют большие периоды полураспада. Наиболее важными изотопами, вносящих большой вклад в радиоактивность ВАО, являются $^{241,243}\text{Am}$ и $^{242,244}\text{Cm}$. В результате трансмутации образуются радионуклиды с существенно меньшими периодами полураспада, что приводит к уменьшению суммарной активности захораниваемых отходов. В итоге снижение активности до необходимого уровня достигается за значительно меньший период времени – порядка 1000 лет (Рис.1).

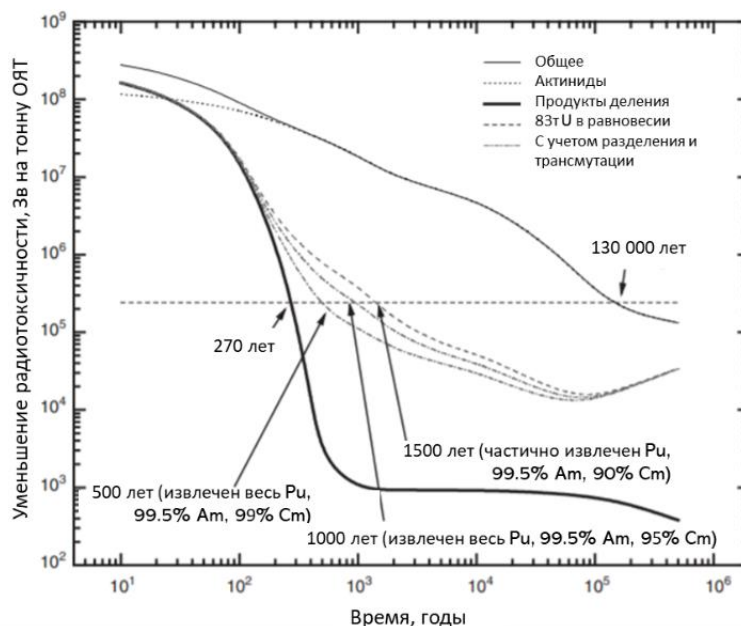


Рис.1. Зависимость уменьшения радиотоксичности ВАО после выделения урана и плутония от времени с учетом выделения различных компонентов [10].

2.1.2. Ядерно-физические и химические свойства нуклидов Am, Cm и лантаноидов

Элемент америций имеет большое количество изотопов и изомеров с массовыми числами от 231 до 249, однако в составе ВАО основными являются ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$ и ^{243}Am . Период полураспада ^{241}Am составляет 432 года, ^{243}Am – 7370 лет, данные нуклиды в основном образуются в результате β^- -распада ^{241}Pu и ^{243}Pu соответственно. При трансмутации, то есть нейтронном облучении в атомных реакторах, образуются различные радионуклиды, имеющие меньший период полураспада. Таким образом можно осуществить процесс трансмутации америция, получив другие нуклиды с меньшим периодом полураспада.

Элемент кюрий имеет 20 различных изотопов и 5 ядерных изомеров, наиболее активными из них в составе ВАО являются нуклиды с массовыми числами 242 и 244. Эти изотопы являются α -излучателями и имеют периоды полураспада 163 дня и 18 лет соответственно. Кроме того, они обладают высокой вероятностью спонтанного деления, то есть являются нейтронными источниками. В связи с этим кюрий, в отличие от америция, не может подвергаться трансмутации в атомном реакторе ввиду соблюдения правил радиационной безопасности [11].

Процесс трансмутации америция осложняется при наличии в облучаемой мишени лантаноидов, многие из которых являются сильными нейтронными ядами. Например, нуклиды ^{149}Sm , ^{151}Sm , ^{155}Gd , ^{151}Eu имеют сечение захвата нейтронов в десятки тысяч барн, а изотоп ^{157}Gd на порядок больше.

Таким образом, возникает необходимость отделения америция и кюрия от других элементов и последующего разделения их между собой. Основная проблема в выделении америция и кюрия заключается в их схожем химическом поведении с металлами-лантаноидами. Америций может иметь все степени окисления в диапазоне от +2 до +7, однако в азотнокислых растворах, которые образуются после растворения ОЯТ, он находится в состоянии +3. Эта же степень окисления является основной для кюрия и для большинства лантаноидов в растворах [12]. Очень схожие химические свойства лантаноидов и ряда актиноидов связаны с тем, что, будучи f-элементами, у них заполняются внутренние электронные оболочки, а вот внешний уровень заполнен одинаково. В дополнение, эти элементы имеют

близкий ионный радиус катионов, что создает дополнительные трудности при их разделении [13].

2.1.3. Требования к лигандам

Основными промышленными процессами, используемыми для переработки ВАО, выделения и разделения лантаноидов и актиноидов, являются экстракция и хроматография [14]. Жидкость-жидкостная экстракция основана на селективном переходе отдельных компонентов одной жидкой фазы в другую. Для увеличения селективности экстракции часто в одну или обе фазы добавляют молекулы комплексонов (растворимых в органических или водных растворах), которые с разной эффективностью связываются с разделяемыми ионами металлов. Хроматографическое разделение основано на разной силе удерживания разделяемых компонентов молекулами сорбента в хроматографической колонке. Ввиду очень близких химических свойств лантаноидов и актиноидов чаще всего используют экстракционный тип хроматографии, в котором сорбент представляет из себя подложку с закрепленными на ней органическими лигандами. Таким образом, основные методы разделения лантаноидов и актиноидов основываются на селективном связывании одних f-элементов относительно других органическими молекулами, а процесс образования комплекса металл-лиганд является основополагающим в разделении данных групп металлов.

Подбор подходящего экстрагента является сложной задачей. После непосредственного синтеза лиганда проверяются такие его свойства, как растворимость, селективность и эффективность по отношению к разделяемым компонентам, оптимальные условия экстракции (время, температура, кислотность растворов), вероятность образования третьих фаз и прочее. Кроме того, что такие исследования требуют много времени и материальных вложений, важным фактором является действие радиационного излучения на экспериментатора. В процессе исследования экстракционных свойств, ученым приходится работать с радиоактивными металлами, позволяющими моделировать поведение системы в промышленности и исследовать распределение элементов. В связи с этим необходимо использовать путь разумного проектирования новых лигандов, уметь заранее прогнозировать их свойства, чтобы уменьшить время исследования. Среди

основных требований, предъявляемых к лигандам, можно выделить следующие[15]:

Лиганды должны иметь различное связывание с разделяемыми компонентами. Это проявляется в необходимых константах устойчивости комплексов, а также оптимальными для промышленной технологии значениями коэффициентов разделения и распределения.

Радиолитическая и радиационная устойчивость молекул лиганда. В процессе промышленного фракционирования ВАО предполагается многократное использование органической фазы, и показано [16], что поглощенная доза при этом составляет в среднем 100-1000кГр в зависимости от исходного состава ВАО. Такая высокая дозовая нагрузка будет приводить к радиолизу соединений, содержащихся в растворе. В результате молекулы лиганда не будут связываться с металлами, а также могут образовываться третьи фазы при экстракции или происходить разрушение сорбента в процессе хроматографии, что не допустимо при промышленном разделении. Таким образом, высокие радиационные нагрузки на экстрагент требуют его устойчивости к облучению.

Устойчивость молекулы к азотной кислоте, так как растворение ОЯТ осуществляется в азотной кислоте разной концентрации (в зависимости от технологии переработки). Тогда растворы разделяемых металлов представляют собой азотнокислые системы, а их нейтрализация приведет к увеличению объемов отходов, что нежелательно.

При выборе состава лиганда также важно придерживаться CHON–принципа (сокращение от Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen – углерод, водород, кислород, азот), то есть использовать в структуре экстрагента только атомы водорода, углерода, кислорода и азота. Это необходимо, чтобы в дальнейшем можно было провести озонирование органических отходов без образования твердых радиоактивных фаз, например, сульфатов или фосфатов [17].

Растворимость лиганда (и его комплекса с металлом) в соответствующем растворителе и в воде. Низкая растворимость в целевой фазе не позволит использовать соединение в качестве эффективного комплексообразователя, так как связываться с органической молекулой сможет только малая доля ионов металла, присутствующих в растворе. Это, соответственно, будет приводить к

необходимости использования большего объема экстракционной фазы и увеличению количества радиоактивных отходов, образующихся в процессе переработки ВАО.

Доступность синтеза. Данное требование связано с экономической составляющей процесса переработки ОЯТ, однако во многом доступность синтеза связана с его масштабируемостью и поиском новых синтетических подходов.

Проблема растворимости, описанная в п.5), может быть решена при введении различных заместителей дополнительно в лиганд, что показано в работах [18][19][20].

Однако вопросы комплексообразования, радиолитической устойчивости и устойчивости к действию азотной кислоты традиционно исследуются после непосредственного синтеза лиганда. Обычно на первом этапе проверки новой экстракционной системы осуществляется синтез ряда схожих экстрагентов. Этот процесс занимает время и требует материальных вложений, однако полученное соединение может неселективно связывать лантаноиды и актиноиды или не образовывать комплексы с данными металлами. Более того, даже при подходящих для экстракционного разделения параметрах, соединение может оказаться радиолитически неустойчивым, что исключает возможность его дальнейшего использования в промышленности. Проверку на стабильность по отношению к действию излучения осуществляют уже на последнем этапе лабораторных исследований экстрагента. Таким образом, проведенная работа может быть перечеркнута радиационной неустойчивостью органического лиганда. Для дизайна эффективных, радиолитически устойчивых экстрагентов необходимо иметь возможность теоретического моделирования свойств данных соединений до этапа синтеза. Основные методы моделирования связаны с использованием квантово-химических расчетов, поэтому далее будут проанализированы подходы, позволяющие оценивать селективность, эффективность и радиолитическую устойчивость лигандов.

2.2. Процессы комплексообразования и радиолитиза с точки зрения реакционной способности молекул

2.2.1. Комплексообразование

Образование комплексов между ионами металлов и лигандами – основополагающий процесс в экстракционном разделении элементов. Различие в связывании лантаноидов и актиноидов с экстрагентами заключается, в первую очередь, в разнице в электронном строении у данных групп металлов.

В элементах-лантаноидах происходит заполнение 4f-электронного уровня, однако f-электроны практически не участвуют в образовании связей, так как их оболочка слабо искажается кристаллическим полем или полем лигандов, что, при больших координационных числах, сводит образующиеся связи к преимущественно электростатическому взаимодействию. Основная устойчивая степень окисления актиноидов в растворах +3. Лантаноиды имеют высокие координационные числа в соединениях (обычно 7-12), что объясняется в первую очередь наличием симметричной 4f-орбитали и большим размером атома [21].

У металлов-актиноидов происходит заполнение 5f-оболочек, что делает их химическое поведение схожим с лантаноидами. Это выражается в одинаковых устойчивых степенях окисления в растворах, в способности образовывать комплексные соединения. Однако, заполненная 4f оболочка частично экранирует внешние электроны, и актиноиды имеют очень близкие по энергии 5f и 6d-орбитали, причем и те, и другие, могут участвовать в образовании связей. Их близость по энергии особенно выражена в ранних актиноидах, у которых в основных состояниях электроны могут занимать как 5f, так и 6d-оболочки. Например, конфигурация основного состояния атома тория равна $6d^27s^2$, что указывает на то, что 6d-орбиталь на самом деле имеет меньшую энергию, чем 5f-орбиталь. С увеличением порядкового номера актиноида энергии 5f и 6d-орбиталей инвертируются, что является следствием экранирования заряда ядра за счет последовательного добавления электронов на f-орбиталиях. При этом 5f-орбиталь стабилизируется при таком увеличении эффективного ядерного заряда, а разница энергии между 5f- и 6d-орбиталиями увеличивается [22].

Несмотря на близкие значения энергии, 5f и 6d-орбитали существенно отличаются по своей радиальной протяженности (Рис.2) [23].

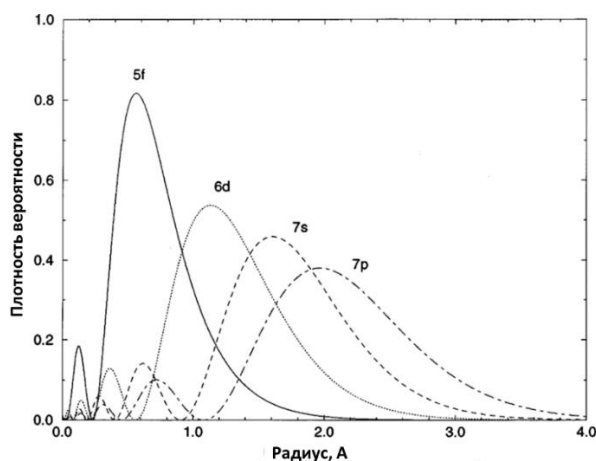


Рис.2. Зависимость плотности вероятности от расстояния для разных орбиталей.

Ключевым различием между связями, образуемыми лантаноидами и актиноидами в комплексных соединениях, считается степень ковалентности - для лантаноидов связь имеет преимущественно электростатический характер, а для актиноидов в химических связях также присутствует и ковалентный вклад [24][25]. Классическим определением химической ковалентной связи является перекрывание атомных орбиталей между связанными атомами, что приводит к увеличению электронной плотности в межъядерной области. Химически схожее поведение трехзарядных актиноидов и лантаноидов связана со схожим заполнением их электронных оболочек. Различие заключается в том, что 5f сильнее экранируются от ядра внутренними электронными оболочками (включая и 4f), за счет чего 5f-электроны оказываются более подвижными. Учитывая этот факт и большее среднее расстояние от ядра для 5f- по сравнению с 4f-электронами, можно предположить большее вовлечение верхних f-электронов актиноидов в образование связи, чем и объясняется появление ковалентных взаимодействий для данных металлов в соединениях.

С точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [26] катионы актиноидов являются более мягкими кислотами, чем катионы лантаноидов. Можно ожидать большую ковалентность связи в комплексах актиноидов с лигандами, содержащими донорные атомы [27]. Интересно, что для америция и кюрия в соединениях наблюдается значительный вклад в молекулярные орбитали как от металла, так и от лиганда, однако перекрывание

атомных ядер относительно небольшое. В таком случае квантово-химические подходы по оценке ковалентности, основанные на классическом определении ковалентной связи, могут сработать не совсем корректно. В работе [28] автор подчеркивает эту проблему и останавливается на самом понятии ковалентности именно для ряда f-элементов.

С другой стороны, комплексообразование лантаноидов и актиноидов определяется реакционной способностью лиганда по отношению к катиону металла. Так как связь формируется между отдельными сайтами (связывающими центрами) лиганда и катионом металла, то наиболее интересной является локальная реакционная способность именно данных центров. Важно, что для 4f и 5f-элементов такой подход должен не только учитывать различия в характере связей, образуемых этими металлами, но и давать возможность прогнозировать ковалентность связи и связывание экстрагента с лантаноидами и актиноидами на основе структурной формулы, что позволит облегчить поиск новых селективных лигандов.

2.2.2. Радиолиз

Экспериментальное исследование радиолитической устойчивости экстракционных систем по отношению к бета- и гамма-облучению легче осуществимо, чем изучение альфа-радиолиза с точки зрения требований радиационной безопасности [29]. В ряде работ [30][31] было сообщено о схожем поведении систем при альфа- и гамма-облучении, таким образом более стандартным подходом является исследование стойкости лигандов и их растворов по отношению к гамма-излучению, что позволяет прогнозировать устойчивость растворов в целом к разным видам облучения.

Что касается гамма- и бета-радиолиза экстракционных систем, то существует два возможных пути радиолитической деградации экстрагента – прямое радиационное разложение лиганда и его радиолиз через растворитель. В первом случае подразумевается действие излучения непосредственно на саму молекулу экстрагента, в результате чего происходит ее ионизация и/или возбуждение и последующая трансформация, связанная с разрывом связей. В случае радиолиза через растворитель рассматривается механизм, при котором излучение сначала

взаимодействует с молекулами растворителя. В результате облучения растворитель деградирует, образуя ионы и радикалы, которые уже в свою очередь непосредственно атакуют молекулы лиганда. В экстракционных системах, используемых для переработки растворенного в азотной кислоте ОЯТ, концентрация экстрагентов относительно небольшая (чаще всего в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-4}), поэтому вероятность взаимодействия излучения с растворителем намного больше, чем непосредственно с экстрагентом. Поэтому в дальнейших рассуждениях примем, что гамма- и бета-излучение в первую очередь взаимодействуют с молекулами растворителя. Такой механизм неоднократно подтвержден в литературе [32][33][34][35].

Таким образом, необходимо оценить устойчивость молекулы экстрагента по отношению к частицам, образующимся при радиоллизе растворителя. Для этого необходимо оценить реакционную способность лиганда к атакующим частицам, полагая, что росту реакционной способности соответствует падение устойчивости к реакциям с данными соединениями. То есть, чем более реакционноспособной является лиганд к радикалам и ионам растворителя, тем менее он устойчив к радиолизу в данной среде. Если использовать дескрипторы локальной реакционной способности, то можно найти наиболее уязвимые для атаки участки молекул лиганда, спрогнозировать продукты радиолиза и разработать синтетические подходы по модификации экстрагентов для защиты слабых связей.

Резюмируя данный раздел, можно сделать вывод о возможности использования подхода по расчету реакционной способности лигандов для изучения процессов их комплексообразования с f-элементами и оценке радиолитической устойчивости экстрагентов. Далее, после введения основных квантово-химических понятий, будут приведены примеры из современной литературы по использованию таких теоретических методов.

2.3. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия как способ изучения комплексов

Изучение геометрической и электронной структуры комплексов, образуемых актиноидами и лантаноидами с органическими лигандами, позволяет выявить

ключевые факторы, влияющие на селективность экстракционного разделения f-металлов. Структуры комплексных соединений можно определять с помощью рентгеновской дифракции, однако серьезной проблемой является сложность выращивания металлорганических кристаллов. С другой стороны остается открытым вопрос о совпадении структуры комплексов в растворах и в кристаллической форме.

Другим мощным методом исследования структуры является рентгеновский абсорбционный анализ (XAS – X-ray absorption spectroscopy). Данный подход позволяет получать спектральные данные как с твердых образцов, так и с растворов комплексных соединений. Спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS - extended X-ray absorption fine structure) позволяет определять геометрию комплекса, окружение металла-комплексобразователя. Обработка области ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure), совместно с использованием полученных с помощью квантово-химических расчетов результатов, позволяет идентифицировать электронную структуру соединений. Для получения детальных результатов зачастую необходимо использовать источники синхротронного излучения. Благодаря возможности селективно подобрать энергию рентгеновского излучения, можно исследовать основные и валентные переходы для каждого конкретного элемента. На основе правил отбора электрические дипольные переходы из основного состояния достигают только определенного числа конечных состояний, но такие процессы, как электрон–электронные взаимодействия, перенос заряда, межмолекулярная гибридизация задают сложную структуру спектров и могут быть детально изучены [36].

Изучение связи металл – лиганд с помощью XAS-анализа многократно встречается в литературе в том числе и для f-элементов. Многие работы направлены на выявление различий в ковалентности связей, образуемых лантаноидами и актиноидами, а также внутри каждой из серии металлов с различными экстрагентами. Одним из основных подходов по изучению ковалентности связи металл-лиганд является съемка спектральных данных с L и M краев лантаноидов и актиноидов. Например, в работе [37] авторы применили этот

метод к U, Np и Pu в ряду актиноидов и обнаружили, что локализация 5f-орбиталей U и Np варьируется для разных материалов, но не меняется для Pu, хотя и изучается в нескольких различных степенях окисления (III, IV, VI) и состояниях вещества. Таким образом они показали, что 5f-орбитали активны в химической связи урана и нептуния, о чем свидетельствуют спектры рентгеновского поглощения. Напротив, 5f-орбитали плутония являются сильно локализованными.

Такой подход может комбинироваться с XAS-анализом K-краев атомов лиганда, участвующих в процессах комплексообразования. Совместные результаты спектроскопии L, M-краев f-элементов и K-краев связывающих атомов в составе лиганда позволяют более детально рассмотреть структуру связи. Спектры рентгеновского поглощения лиганда представляют распределение незанятых лигандом p-состояний, которые значительно гибридизированы 5f и 6d-орбиталями металла, и, следовательно, отражают большинство изменений в этих состояниях.

В работе [38] авторами были представлены новые доказательства участия как 5f, так и 6d-орбиталей в связывании актиноид-лиганд с помощью XAS-исследования образцов MCl_6 , где исследуемыми металлами влялись актиноиды Ti, Zr, Hf, U, а лигандами были атомы хлора. Авторы отмечают тенденцию увеличения смешивания 3p-орбитали хлора с металлическими d-орбиталями, что связано с увеличением их диффузности при увеличении основного квантового числа (n). Это увеличение экспериментальной интенсивности для UCl_6 является неожиданным и может быть связано со спин-орбитальной связью и мультиплетными эффектами, которые могут привести к дополнительным переходам. Авторы [39] также изучали на основе K-краевой спектроскопии лигандов орбитальное смешивание между 3p-орбиталями хлора и 5f и 6d-орбиталями актиноидов для серии металлических комплексов $AnCl_6^{2-}$, где $An^{IV} = Th, U, Np, Pu$. В работе тоже показано значительное смешение между указанными выше орбиталями, при этом 6d-орбитали демонстрируют более выраженную ковалентную связь, чем 5f. При переходе от тория к урану, нептунью и плутонию наблюдали количественное изменение орбитального смешивания металл-хлор: смешивание 6d-орбиталей актиноидов и 3p-орбиталей хлора уменьшилось, а смешивание металлических 5f-орбиталей и 3p-орбиталей лиганда увеличилось, тем

самым определяя относительное участие 5f и 6d-орбиталей в связях, образованных разными актиноидами.

К-край поглощения кислорода и хлора исследовался и для выяснения селективности триалкилфосфиноксидов по отношению к соединениям шестивалентного урана (соединением урана являлось UO_2Cl_2) [40]. Было показано, что изменение алкильной группировки не приводит к изменению предкраевых особенностей спектров рентгеновского поглощения на К-крае кислорода. Тем самым авторы делают важный вывод о слабом влиянии заместителей в молекулах алкилфосфиноксидов на ковалентную связь между лигандов и уранил-катионом.

2.4. Моделирование систем с лантаноидами и актиноидами методами квантовой химии

2.4.1. Основы квантово-химических вычислений

Теоретические подходы по моделированию и оценке электронных свойств химических систем в рамках квантовой химии основаны на стационарном уравнении Шредингера [41] (1):

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (1)$$

где H – гамильтониан молекулы, $\Psi(r, R)$ – молекулярная волновая функция, E – полная энергия молекулы.

Решение уравнения Шредингера позволяет найти волновую функцию, а вместе с ней и всю информацию о системе. Однако строгое аналитическое решение возможно только для атома водорода и водородоподобных атомов. Поэтому приближенные решения уравнения могут быть получены при использовании различных допущений. Приближение Борна-Оппенгеймера [42][43] позволяет разделить волновую функцию на электронную и ядерную часть. Далее обычно рассматривается движение одного электрона в едином поле, которое создается всеми ядрами и остальными электронами системы. При этом, рассматривая поведения каждого электрона в поле, создаваемым другими электронами и ядрами, N -электронная волновая функция, и аппроксимируя, N -электронную волновую функцию определителем Слейтера [44], что приводит к методу Хартри-Фока (ХФ), уравнения которого для молекул имеют вид (2):

$$F_i\varphi_i(x_i) = \varepsilon_i\varphi_i(x_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (2)$$

где F – оператор Фока, φ – молекулярная спин-орбиталь [57].

Альтернативой методу ХФ является подход Кона-Шэма [45][46], лежащий в основе теории функционала плотности (ТФП или DFT – Density Functional Theory). DFT связывает энергию и свойства электронно-ядерных систем с электронной плотностью основного состояния. В основе DFT лежит теорема Хоэнберга-Кона, которая постулирует связь электронной плотности и энергии системы (энергия системы – это функционал электронной плотности, а электронная плотность основного состояния соответствует минимуму энергии). Использование DFT позволяет перейти от рассмотрения волновой функции в методе ХФ, зависящей от $3N$ координат для N частиц в системе, к использованию электронной плотности, которая в свою очередь зависит только от трех пространственных координат. Такой подход приводит к сильному упрощению поиска решения уравнения для многочастичных систем.

Однако точный вид функционала неизвестен [47], в связи с этим разработка новых функционалов для решения тех или иных химических задач продолжается и сегодня. Исторически одним из первых приближений, используемых для создания функционалов является приближение локальной плотности (LDA – Local Density Approximation). LDA построено на утверждении, что системе из взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем поле, можно так поставить в однозначное соответствие систему невзаимодействующих частиц в поле с эффективным потенциалом, что в основном состоянии плотности для обеих систем будут совпадать. Учет спина производится в приближении локальной спиновой плотности (LSDA – Local Spin Density Approximation). Метод обобщенного градиентного приближения (GGA – Generalized Gradient Approximation) используется для построения функционалов, которые зависят уже не только от самой электронной плотности, но и от ее градиента [48].

В дальнейших исследованиях было показано, что точности результатов, полученных с помощью вышеупомянутых приближений, недостаточно для корректной оценки электронных свойств системы. Решающим фактором является учет обменных вкладов при взаимодействии частиц. Поэтому далее ряд функционалов был усовершенствован путем включения оператора, описывающего Хартри-Фоковский обмен в многоэлектронном гамильтониане.

Такие функционалы называются гибридными. Одним из самых широко используемых функционалов является гибридный функционал B3LYP (по первым буквам фамилий авторов Becke, Lee, Yang, Parr, 3 – число параметров, использующихся в функционале), в нем процент Хартри-Фоковского обмена составляет 20%. Показано, что описание колебаний молекул с помощью B3LYP дает очень точные результаты, гораздо лучше сходящиеся с экспериментальными, чем данные, полученные методами LSDA [49]. Однако для органических соединений большая погрешность создается из-за того, что не учитываются дисперсионные взаимодействия; это может быть исправлено путем добавки дисперсионной поправки Гримме [50][51]. С ее помощью геометрия системы описывается с использованием дробных координационных чисел, что позволяет вычислять дисперсионные коэффициенты для различных атомов. Таким образом можно оценить дисперсионные силы внутри молекулы, что критично для крупных по размеру соединений.

Для расчета электронных структур необходимо иметь набор базисных функций, описывающих атомные орбитали. Набор базисов широк и выбор оптимального базисного набора с точки зрения соотношения между точностью расчетов и необходимого расчетного времени представляет собой отдельную задачу. Джон Поппл с коллегами [63] создали большое количество базисных наборов, имеющих в общем виде обозначение $n\text{-}ijG$, где n – число орбиталей гауссового типа (ОГТ), которые описывают внутренние электроны, ij (иногда ijk) соответствуют количеству ОГТ, описывающих валентные электроны. Также данные базисные наборы могут быть расширены за счет включения поляризационных функций (вводится добавочное обозначение $*$) и введения диффузных функций (вводится дополнительное обозначение $+$). В работе [64] были предложены базисные наборы $\text{def2-}\dots$, в которых используется различное число экспоненциальных функций, а также дополнительно могут быть введены поляризационные и диффузные функции. Одни из лучших результатов были получены с помощью трехэкспоненциального базиса def2-TZVP , с помощью которого в хорошем приближении описываются элементы от H до Rn , при этом по сравнению с аналогичными базисными сетями данный набор функций имеет более точное описание для p -элементов. В работе исследовано более 300 различных

веществ для определения точности расчетов. В качестве вывода рекомендовано использование именно def2-TZVP или def2-TZVPP для описания молекул, содержащих s- и p-элементы.

2.4.2. Моделирование систем с атомами лантаноидов и актиноидов

Для систем, содержащих лантаноиды и актиноиды, выбор уровня теории (а именно функционала и базисного набора) представляет собой непростую задачу ввиду большого числа электронов у данных металлов и необходимости учета релятивистских эффектов. В первых работах, связанных с расчетами систем с f-элементами, авторы использовали GGA-функционалы, однако затем вычисления стали производить с использованием гибридных функционалов. В работе [52] авторы исследовали электронную структуру радикала комплекса фенантролина с ионом самария, при этом в работе провели расчеты с помощью двух десятков функционалов различных классов, чтобы оценить влияние уровня теории на полученный результат. Равновесие для реакции сопряжения комплексов фенантролина лучше описывается с использованием DFT функционалов с высоким процентом HF-обмена. Наименьшие значения расчетной ошибки по сравнению с экспериментальными данными показали функционалы PBE0, M06-2X и ω B97X. Однако в работе [53] было показано, что использование M06-типа функционалов приводит к большим ошибкам при расчете энергии связи между f-элементами и органическими лигандами в комплексных соединениях. Авторы [54] использовали различные функционалы для расчета энтальпии образования и энергии диссоциации связей набора неорганических систем с лантаноидами. Было показано, что гибридные и двойные гибридные функционалы показывают схожие результаты при прогнозировании термодинамических свойств.

Большое исследование базисных наборов, подходящих в том числе и для расчета систем с актиноидами и лантаноидами представлено в обзоре [55]. Наиболее точными признаны полноэлектронные базисы «SARC» [56]. Авторы [57] в своей работе предложили новые вспомогательные базисы для валентных базисных наборов серии def2, а именно SVP, TZVP, TZVPP и QZVPP, которые могут быть использованы для расчетов молекул с лантаноидами.

Важной особенностью расчетной химии систем с лантаноидами и актиноидами является критическая необходимость учета релятивистских эффектов. Сегодня наибольшее распространение для этих целей имеют подходы, в которых реализован учет скалярных релятивистских эффектов с помощью численных двухкомпонентных приближений, в частности методы ZORA [58] и DKH [59][60]. Показано [61], что в результатах, полученных с помощью двух данных подходов, не наблюдается существенных различий.

В статье [62] авторы провели широкий анализ влияния различных функционалов, базисных наборов и релятивистских поправок на теоретические результаты. В качестве объектов исследования выступали двухатомные молекулы лантаноидов, для них рассчитывали энергии диссоциации. Для более крупных систем с молекулярными комплексами были рассчитаны их геометрии. Для расчетов молекулярных комплексов метод TPSSh/Sapporo/DKH показал наибольшую близость структуры к экспериментальным данным (Рис.3). На первом этапе авторы исследовали 198 комбинаций различных функционалов, базисных наборов и релятивистских приближений для проверки расчета энергий диссоциации двухатомных молекул лантаноидов (Рис.4). Затем этот набор методов был дополнительно изучен на молекулярных комплексах, содержащих лантаноиды. Функционал плотности TPSSH [63] в сочетании с базисным набором Sapporo-TZP и методом DKH показал наименьшее отклонение в длинах комплексов. Для дополнительной проверки результата был использован этот же подход для моделирования экстракционного разделения лантаноидов с помощью экстрагента Д2ЭГФК. Полученные коэффициенты разделения согласуются с экспериментальными результатами. С помощью подхода B3LYP/Sapporo/DKH были наиболее точно воспроизведены энергии диссоциации, результаты сравнивали с рассчитанными на теоретическом уровне CCSDT(Q).

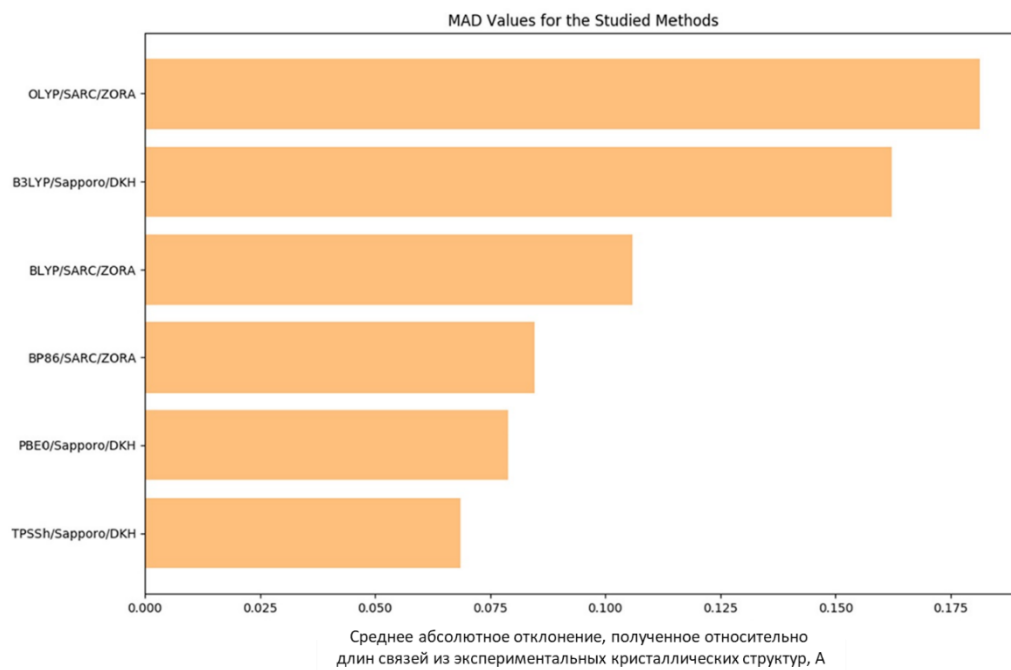


Рис.3. Ошибка рассчитанных длин связи лантаноид-лиганд [62].

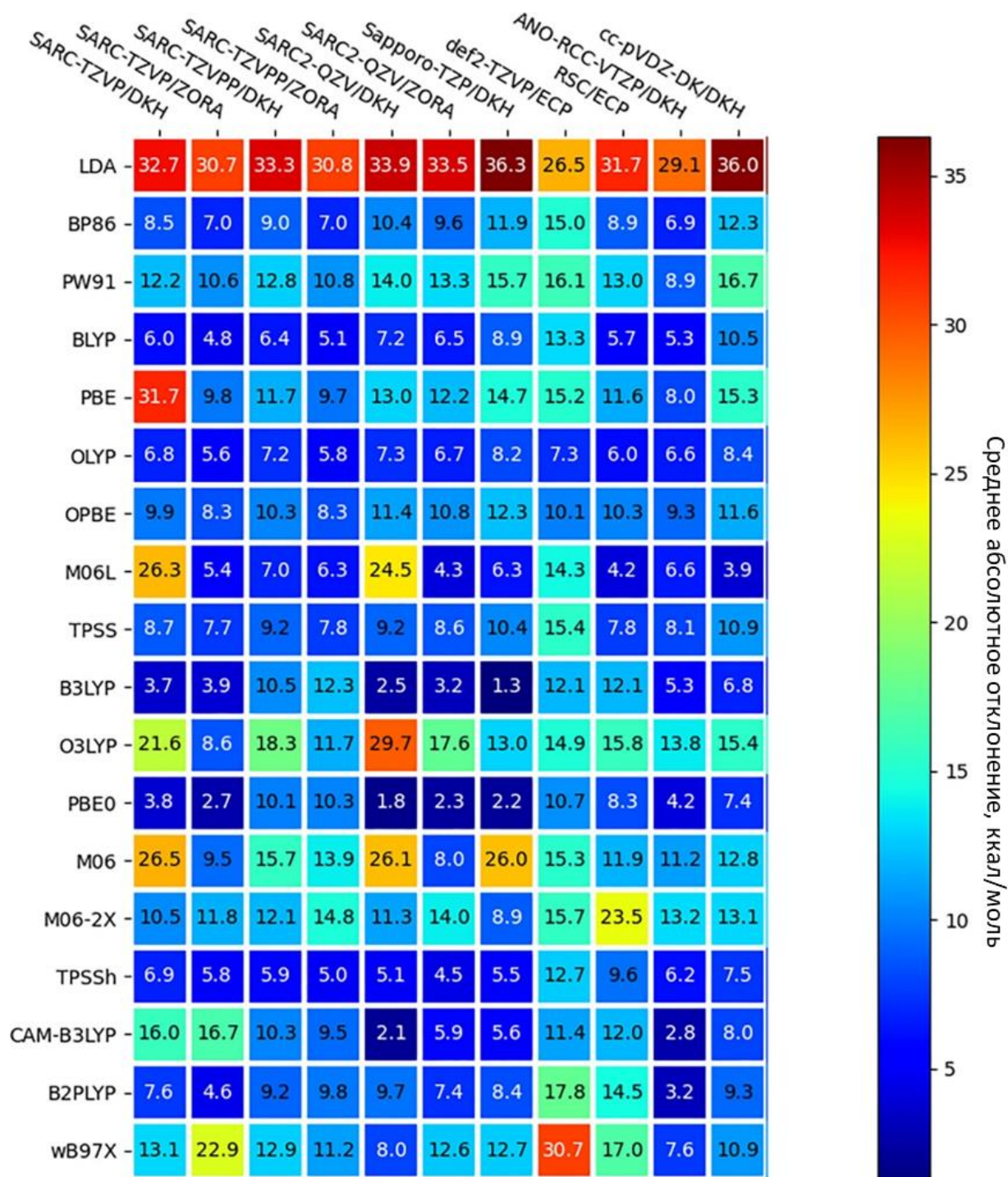


Рис.4. Карта, показывающая значения среднего абсолютного отклонение для вычисленных энергий диссоциации для диатомных соединений лантаноидов [62].

Несмотря на то, что использование DFT позволяет получать хорошие теоретические данные для систем с f-элементами, открытым остается вопрос о корреляции орбиталей, полученных с помощью теории функционала плотности (то есть Кон-Шэмовские орбиталей), и реальных молекулярных орбиталей. Энергии орбиталей могут быть проверены экспериментальными методами, в большинстве

случаев орбитали Кона-Шама имеют сдвиг относительно экспериментальных значений, полученных различными спектроскопическими методами, например, с помощью рентгеновской спектроскопией поглощения или поглощением в УФ-видимой области. Однако обсуждение прямого физического смысла молекулярных орбиталей, полученных на основе DFT, и их сопоставление с реальными молекулярными орбиталями имеет долгую историю и все еще спорно [64][65][66][67][68][69].

2.4.3. Оценка реакционной способности молекул

Реакционную способность молекул можно рассматривать как с точки зрения термодинамики, так и с точки зрения кинетических факторов. Термодинамические вопросы, в первую очередь, касаются качественной оценки, могут ли протекать те или иные реакции, и если могут, то какие продукты будут при этом образовываться. Для этого можно методами квантовой химии получить значения внутренних энергий молекул, термодинамических величин, энергии колебаний и пр. Радиационные и радиолитические процессы представляют собой цепочки быстрых реакций очень активных частиц, то есть система является неравновесной. Таким образом, вопросы кинетики выходят на первый план [70].

Гипотетически, лучшим способом моделирования как процессов комплексообразования, так и радиолиза, должно быть сочетание молекулярной динамики с точными методами пост-Хартри-Фока. Такой подход позволил бы моделировать движение частиц и их взаимодействие, при этом рассчитывая точные электронные свойства молекулы на каждом этапе расчета. Но сегодня этот метод недоступен с использованием существующих вычислительных ресурсов и в разумные сроки. Поэтому в большинстве случаев оценка реакционной способности строится на основе рассчитанных электронных свойств молекулы. Важно отметить необходимость получения точной геометрической структуры системы, поэтому исходная геометрия или берется на основе результатов экспериментальных методов (например, из данных рентгеноструктурного анализа), или предварительно оптимизируется с помощью высокого уровня теории.

В качестве основных методов, позволяющих оценивать реакционную способность молекул, можно выделить:

- 1) расчет разницы энергий высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО),
- 2) расчет энергии переходных состояний,
- 3) анализ распределения электронной плотности,
- 4) анализ прочности связей.

Разница энергий ВЗМО и НСМО коррелирует с реакционной способностью молекулы в целом – чем эта разница больше, тем меньше молекула участвует в реакциях [71]. Такая оценка является относительно простой с точки зрения требуемых расчетных мощностей, однако возникает необходимость учитывать электронную перестройку системы при одноэлектронном возбуждении. Кроме того, такой подход не позволяет локализовать отдельные реакционные центры в молекулах.

Расчет энергии переходного состояния можно осуществить только в том случае, если строго известна геометрия такого состояния. Для ряда задач этот подход может быть использован, однако в случае моделирования процессов комплексообразования механизм образования комплекса на границе раздела фаз точно не известен, что затрудняет построение промежуточных геометрий. Тем не менее в литературе существует работа, в которой впервые оценили энергию предорганизации лиганда в растворе – то есть энергию, которая необходима, чтобы органическая молекула изменила свою конформацию от наиболее энергетически выгодной в растворе до связующей конформации в комплексе [72]. Для использования данного подхода при моделировании радиолиза необходимо исследовать большое количество возможных конформаций экстрагента и взаимодействие таких конформаций с разных сторон атакующим набором частиц; такое множество вариаций приводит задачу к трудновыполнимой за разумные сроки.

Однако любые химические превращения связаны в первую очередь с перераспределением электронной плотности в системе. Существуют различные индексы реакционной способности, основанные на анализе такого перераспределения [73].

Так, например, химический потенциал μ (3) показывает изменение энергии E в первом порядке при изменении числа электронов N в системе при постоянном ядерном потенциале v и определяется как:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad [74] \quad (3).$$

Электроотрицательность χ (4) может быть определена как отрицательный химический потенциал и аппроксимирована по Малликену [75] через половину суммы потенциала ионизации I и сродства к электрону A :

$$\chi = -\mu = \frac{I + A}{2}. \quad (4)$$

Вторая производная энергии по числу электронов представляет собой жесткость η (5):

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v. \quad (5)$$

Величина, обратная жесткости, называется мягкостью s . Представления о жесткости и мягкости были введены Пирсоном [26] еще до точного математического определения этих характеристик. Электроотрицательность, жесткость и мягкость описывают реакционную способность соединения в целом. Для определения локальных реакционных свойств внутри одной молекулы можно использовать теорию граничных орбиталей Фукуи [76].

Функция Фукуи f (6) является пространственно-зависимой функцией координат и описывает чувствительность химического потенциала μ системы к внешним возмущениям в определенной точке [77] [78] и определяется как:

$$f = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N. \quad (6)$$

Функция Фукуи может быть рассчитана как для нейтральной молекулы, так и для системы с зарядом +1 (то есть потерявшей один электрон) или с зарядом -1 (то есть принявшей один электрон). Тогда, если электрон приходит в систему, то соответствующая функция Фукуи f^+ представляет собой индекс нуклеофильной атаки. В случае, когда электрон покидает систему, функция Фукуи f^- рассчитывается как индекс электрофильной атаки. Для химических реакций изменение электронной плотности молекулы соответствует изменению целого

числа электронов, и $f^+(7)$ и $f^-(8)$ методом конечных разностей преобразуются в выражения:

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (7),$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (8),$$

где $\rho(r)$ - электронная плотность.

В работе [78] среднее значение f^+ и f^- было определено как значение функции Фукуи для радикальной атаки f^0 . При использовании любой функции Фукуи ее значение коррелирует с реакционной способностью молекулы [76]. Чтобы определить конкретные реакционные участки в молекулах, необходимо разбиение каждой функции Фукуи между отдельными атомами. Для этого производится разбиение пространства на отдельные части $w(r)$, которые представляют собой доли электронной плотности, относящиеся к конкретному атому α (частичные заряды, 9):

$$f_{v,N}^{\pm}(r) = \left(\frac{\partial \sum_{\alpha} w^{(\alpha)}(r) \rho(r)}{\partial N} \right)^{\pm} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial w^{(\alpha)}(r) \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^{\pm} = \sum_{\alpha} \left(\left[\frac{\partial \rho^{\alpha}(r)}{\partial N} \right] \right)_{v(r)}^{\pm} \quad (9)$$

Интегрирование по каждому атомарному вкладу дает выражение для конденсированных функций Фукуи (10,11):

$$f_v^{+,\alpha} = \int \left(\frac{\partial \rho^{(\alpha)}(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^{+} dr = \left(\frac{\partial \rho^{(\alpha)}}{\partial N} \right)_{v(r)}^{+} = p_{v,N+1}^{(\alpha)} - p_{v,N}^{(\alpha)}, \quad (10)$$

$$f_v^{-,\alpha} = \int \left(\frac{\partial \rho^{(\alpha)}(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^{-} dr = \left(\frac{\partial \rho^{(\alpha)}}{\partial N} \right)_{v(r)}^{-} = p_{v,N}^{(\alpha)} - p_{v,N-1}^{(\alpha)}. \quad (11)$$

Для корректного разбиения электронной плотности на участки, соответствующие конкретным отдельным атомам, используются анализы заселенности по Малликену [79][80][81][79], естественный анализ заселенности [82], анализ Хиршфельда [83] и теория Бейдера [84].

Маликеновский подход реализуется с помощью матрицы зарядов и порядков связи; основным недостатком в этом анализе заселенности является тот факт, что заселенность перекрывания орбиталей, принадлежащих разным атомам одновременно, делится пополам без учета электроотрицательности данных атомов. Естественный анализ заселенности (NPA – Natural population analysis) лишен недостатков подхода Малликена и позволяет хорошо описывать ионные соединения. Естественные атомные орбитали слабо чувствительны к базисному

набору. В подходе Хиршфельда деление электронной плотности осуществляется на основе промолекулярной плотности - суммирования электронной плотности каждого атома. Атомные заселенности, полученные в подходе Хиршфельда, также слабо зависят от базисного набора. Однако, промолекулярная плотность является нефизическим понятием, а для ковалентных соединений в результате применения схемы Хиршфельда получаются сильно заниженные значения зарядов на атомах [85].

В основе анализа Бейдера [86] лежит понятие векторного градиентного поля электронной плотности. В так называемых критических точках градиент электронной плотности обращается в ноль. Набор градиентных траекторий пространства, заканчивающихся на ядре и ограниченных критическими точками, называется атомным бассейном. С помощью таких бассейнов можно разделить трехмерное пространство на неперекрывающиеся области, соответствующие отдельным атомам. Одним из недостатков данного подхода является тот факт, что понятие атома искусственно выводится из электронной плотности, что может приводить к возникновению псевдоатомов. На основе теории Бейдера выполняется QТАИМ-анализ (QТАИМ – Quantum Theory of Atoms In Molecules - квантовая теория атомов в молекулах), в процессе которого осуществляется математический поиск критических точек и градиентных траекторий.

Авторами [87][88] была предложена новая функция для описания реакционной способности, двойной дескриптор Δf (CDD - Condensed Dual Descriptor). Он рассчитывается для каждого атома в молекуле через значения зарядов атома в нейтральной системе и в системах с зарядами +1 и -1, то есть является разницей электрофильного и нуклеофильного конденсированного индексов Фукуи (12). Чем больше абсолютное значение двойного дескриптора, тем более реакционноспособным является атом, а знак параметра показывает предпочтительный тип атаки – $\Delta f < 0$ свидетельствует о преимущественной атаке электрофилов по данному атому, а $\Delta f > 0$ – об атаке нуклеофилов. При этом в работе показано [89], что двойной дескриптор является более точным инструментом для анализа электрофильных и нуклеофильных участков молекулы, чем индексы Фукуи.

$$\Delta f_A = 2q_N^A - q_{N+1}^A - q_{N-1}^A, \quad (12)$$

где q – заряд атома A .

Следующим подходом по оценке реакционной способности является расчет энергии межатомных связей. Одним из способов является построение кривой зависимости потенциальной энергии системы от расстояния между атомами, связанными исследуемой связью. Однако такая задача является практически нерешаемой в разумные сроки для молекул, имеющих несколько десятков атомов. Для использования такого подхода можно сократить количество степеней свободы системы, путем фиксирования всех связей, кроме исследуемых. Так, для анализа устойчивости N,N-диалкил амидов авторы [90] рассчитывали энергии конкретных связей в молекулах и использовали эти результаты для объяснение экспериментальных данных по облучению.

Для анализа прочности связей внутри молекулы широкое распространение получил подход, основанный на изучении порядков связи. Порядки связи можно определить как долю электронной плотности, расположенную между атомами, то есть вещественное число электронов, образующих связь [91]. Порядки связи рассчитываются на основе анализа заселенности [92].

2.5. Обзор экстракционных систем для выделения и разделения лантаноидов и актиноидов

2.5.1. Подходы по обращению с ОЯТ

Существуют различные подходы по обращению с ОЯТ – часть из них направлены на выделение актиноидов из рафината ПУРЕКС-процесса, другие же исключают стадию выделения и разделения урана и плутония с помощью раствора ТБФ.

Например, такой подход реализуется в *ARTIST-процессе* (Amide-based Radio-resources Treatment with Interim Storage of Transuranics). Основной идеей в этом случае является селективное выделение урана. Разветвленные алкильные N,N-диалкилмоноамиды имеют стерическое препятствие для комплексообразования с катионами металлов. Авторы [93] предполагают, что плутоний (IV) прочнее связан с нитрат ионами, а потому он более чувствителен к стерическим затруднениям при комплексообразовании. Поэтому N,N-ди-(2-этил)гексил-2,2-диметилпропанамид

(Д2ЭГДМПА, структурная формула показана на Рис.5) может экстрагировать U(IV) практически без извлечения Pu(IV). Важным недостатком в такой экстракционной системе является ее неспособность работать с макроколичествами урана в растворе, оптимальной является концентрация U(IV) в диапазоне 0.5–1.5 моль/л.

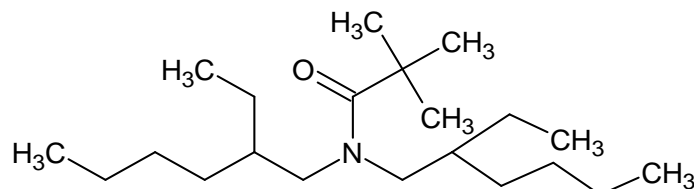


Рис.5. Структурная формула экстрагента Д2ЭГДМПА.

Другой вариацией обращения с ВАО является GANEX-процесс (Group ActiNide EXtraction). Он заключается в совместной обработке трансурановых актиноидов и состоит из двух экстракционных циклов[94]. Сначала уран (IV) извлекают из растворенного в серной кислоте ВАО с помощью экстрагента ДЭГиБА (N,N-ди-(этил-2-гексил)изобутирамид, Рис.6-а), который селективно связывается с ураном, но не образует устойчивых комплексов с плутонием. Второй шаг представляет собой групповое разделение трансурановых актиноидов (Np(+6), Pu(+4), Am(+3) и Cm(+3)), в честь чего данный процесс и получил свое название. Для этого в качестве органической фазы используется раствор в керосине смеси из двух экстрагентов - N,N,N',N'-тетраоктилдигликоламида (ТОДГА, Рис.6-б) и N,N'-диметил-N,N'-диоктилгексилетокси-малонамид (ДМДОГЕМА). Водный раствор представляет собой водорастворимый лиганд бис-триазинил пиридин (ВТР, Рис.6-в) в сочетании с ацетогидроксаминовой кислотой [95] [96]. В Швеции разрабатывается модернизированный вариант процесса GANEX, при котором используется 6,6'-бис(5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидро-1,2,4-бензотриазин-3-ил)-2,20-бипиридин (CuMe4-ВТВР, Рис.6-г) в циклогексаноне для извлечения перечисленных актиноидов из азотной кислоты после предварительной экстракции объемного урана[97].

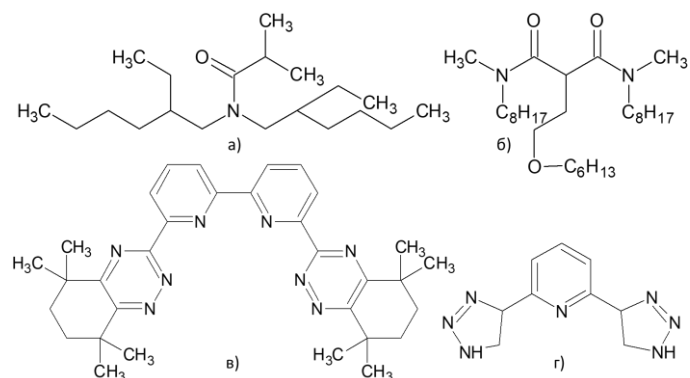


Рис.6. Структурные формулы экстрагентов а) ДЭГиБА, б) ДМДОГЕМА, в) СуМе4-ВТВР, г) ВТР.

Что касается обработки рафината образовавшегося после ПУРЕКС-процесса, то тут существуют большое количество различных методик как совместного выделения лантаноидов и актиноидов и их последующего разделения, так и способы выделения отдельно америция и кюрия, а также их разделения между собой.

2.5.2. Использование трибутилфосфата и окисления америция.

ПУРЕКС-процесс является одним из самых хорошо исследованных промышленных экстракционных процессов, поэтому первые попытки разделения и выделения актиноидов и лантаноидов осуществлялись на его основе. В основе ПУРЕКС процесса лежит разделение с помощью лиганда три-*n*-бутилфосфата (ТБФ, структурная формула показана на Рис.7), но он не экстрагирует трехзарядные катионы *f*-элементов. Однако возможно окисление америция до степени окисления +6 (например, с помощью тиосульфата аммония) и дальнейшее его связывание с данным экстрагентом. Это позволяет выделить америций и очистить его от лантаноидов на стадии экстракции. Например, коэффициент разделения для пары Am(+4)/Nd(+3) равен 50 [98]. К сожалению, этот процесс труднореализуем на промышленных установка в виду сложного процесса окисления америция.

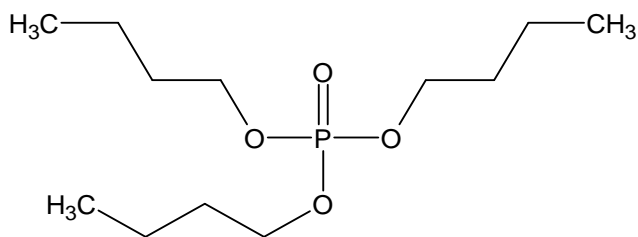


Рис.7. Структурная формула экстрагента ТБФ.

Радиолитическая устойчивость ТБФ подробно исследована [34]. Основными продуктами, образующимися из молекулы ТБФ под действием излучения, являются моно- и дибутилфосфаты или их нитропроизводные [99], если в исследуемой системе имеется азотная кислота, а также могут образовываться различные димеры [100]. Кроме того, качественный состав продуктов как гамма-, так и альфа-радиолиза совпадает, а количественный выход основного продукта радиолиза (моно-бутилфосфорной кислоты) отличается незначительно для разных типов облучения [101].

В работе [33] изучали какой из механизмов радиолиза преобладает при радиолизе ТБФ – прямое взаимодействие излучение с молекулами лиганда или же излучение сначала взаимодействует с растворителем, а получающиеся при этом частицы атакуют молекулы ТБФ. Так как связь углерод-дейтерий более прочная, чем связь углерод-протий, авторы сравнивали устойчивость обычной молекулы ТБФ и ее дейтерированного аналога, однако радиолитическая стабильность молекул разного изотопного состава оказалась одинаковой. Таким образом первый механизм радиолиза практически неосуществим. Также некоторые характеристика облучения ТБФ показаны в Табл.1.

Авторы [102] анализировали изменение разницы энергий ВЗМО и НСМО, а также распределение зарядов, для исходной молекулы ТБФ и продуктов ее радиолитического разложения, чтобы объяснить устойчивость трибутилфосфата. Однако выводы, позволяющие предсказывать устойчивость новых соединений, сделать не удалось.

Таблица 1. Характеристики радиолиза 30% ТБФ в н-додекане

Мощность дозы, кГр/ч	Дозовая константа d, кГр ⁻¹	Радиационный выход, μмоль/Дж	Источник

40,4		$2,92 \times 10^{-4}$		0,36		[103]
1,32	Концентрация HNO_3 , моль/л	1,5	3	1,5	3	[33]
		$1,25 \times 10^{-4}$	$0,76 \times 10^{-4}$	0,17	0,11	

2.5.3. TALSPEAK-процесс и использование экстрагента Д2ЭГФК

Следующим фосфорорганическим соединением, нашедшим широкое применение в экстракционной переработке ВАО, является ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (Д2ЭГФК), структурная формула лиганда изображена на Рис.8-а). На ее основе разработан TALSPEAK-процесс (Trivalent Actinide-Lanthanide Separations by Phosphorus Reagent Extraction from Aqueous Complexes) [104]. Сама по себе Д2ЭГФК не селективна по отношению к актиноидам, однако в экстракционном процессе этот вопрос решается за счет использования водорастворимого экстрагента ДТПА – диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Рис.8-б). Таким образом в TALSPEAK-процессе на первом этапе проводится экстракция металлов-лантаноидов с помощью раствора Д2ЭГФК в диизопропилбензоле с концентрацией 0,5 моль/л в присутствии 0,1 моль/л ДТПА. Недостатком использования Д2ЭГФК является необходимость работы при значениях рН растворов выше, чем кислотность ВАО. Поэтому дальнейшие модификации процесса направлены на поиски лигандов, которые могут эффективно и селективно разделять и извлекать f-элементы при более низких рН.

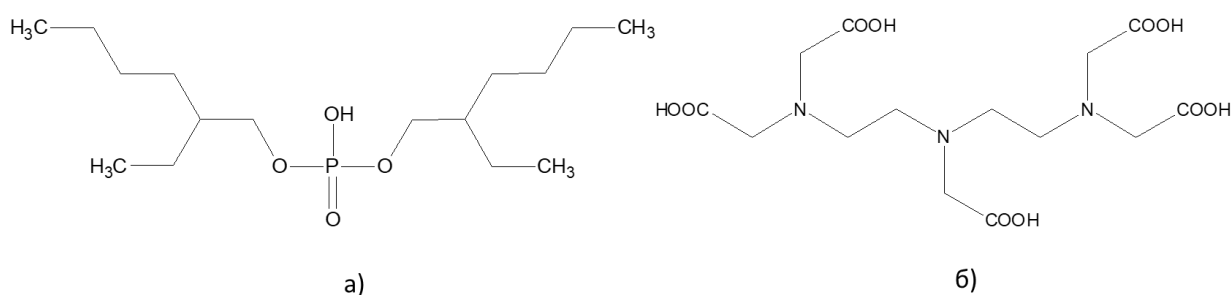


Рис.8. Структурные формулы экстрагентов а) Д2ЭГФК, б) ДТПА.

Радиолитическая устойчивость Д2ЭГФК хорошо исследована, основными продуктами радиолиза являются 2-этилгексанол и 2-этилгексилфосфорная кислота, при больших дозовых нагрузках образуется также и фосфорная кислота [105]

[106]. Константа радиолитического распада для раствора экстрагента в $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ в 1 моль/л азотной кислоте равна $6,6 \times 10^{-3} \text{кГр}^{-1}$ [107], а при использовании ДЭГФК в экстракционной хроматографии в качестве молекулы, нанесенной на SiO_2 -сорбент хроматографическая колонка показывает радиолитическую устойчивость вплоть до доз 500 кГр гамма-облучения [108].

Авторы [109] с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии (X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) исследовали комплексы производных ДЭГФК с лантаноидами и актиноидами для обнаружения причин, лежащих в основе селективности данной группы экстрагентов к 5f-элементам. EXAFS исследование показало, что структура и расстояния между атомами металла-донора неразличимы в пределах экспериментальной погрешности для катионов трехвалентного лантаноида и актиноида одинакового размера, а основной движущей силой разделения 4f и 5f-элементов является присутствие ковалентного вклада в связь металл-лиганд для актиноидов.

2.5.4. TRUEX-процесс и СМРО экстрагенты

Другой экстракционный процесс по извлечению лантаноидов и актиноидов, называется TRUEX (Trans Uranic Extraction) и представляет собой модифицированный PUREX-процесс. В этом случае используется органическая фаза, содержащего 2 моль/л лиганда карбамоилметилфосфина (СМРО, Рис.9-а) и 1,2 моль/л ТБФ в углеводородном растворителе [110]. Добавление СМРО позволяет вместе с ураном и плутонием эффективно извлекать пятивалентный нептуний и трехвалентные катионы минорных актиноидов. Однако интенсивная гидролитическая и радиолитическая деградация растворителя снижает эффективность его удаления из системы, поэтому требуется периодическая очистка растворителя. В схожем с TRUEX-процессом экстракционном разделении, реализованном в России [111], экстракцию проводят с помощью раствора фосфиноксида в растворителе Ф3 (мета-трифторметилнитробензол, Рис.9-в). Замена растворителя позволяет использовать более дешевый экстрагент дифенил(Н,Н-ди-бутилкарбамоилметил)фосфиноксид ($\text{Ph}_2\text{Bu}_2\text{-СМРО}$, Рис.9-б).

Селективность и эффективность экстрагентов на основе СМРО изучены с помощью теории функционала плотности [112]. Авторы исследовали изменение энергетических и электронных свойств системы при изменении составов

комплексов, придя к выводу, что комплексы типа 1:1 менее устойчивы, чем комплексы типа 2:1 и 3:1. С помощью естественного анализа заселенности была показана координация металлов с разными центрами связи в экстрагенте в случае заряженного и нейтрального комплекса. Было показано, что реагенты СМРО-групп обладают сопоставимыми коэффициентами распределения для Eu(+3) и Am(+3). Экспериментально это подтверждается фактом, что эти экстрагенты обладают низкой селективностью по лантаноидам/актинидам в кислых средах.

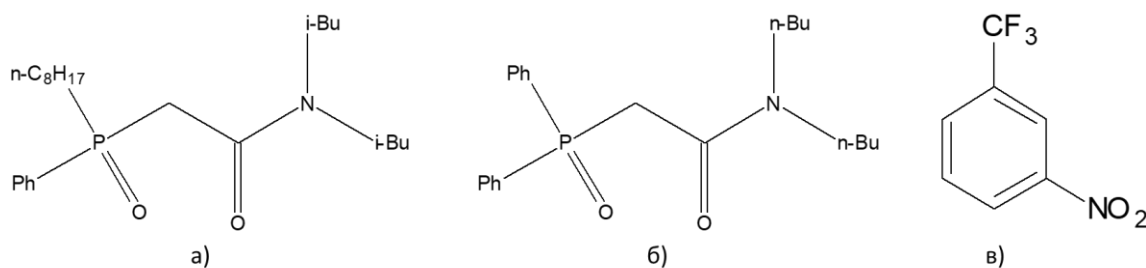


Рис.9. Структурные формулы экстрагентов а) СМРО, б) Ph₂Bu₂-СМРО и в) растворителя Ф3.

2.5.5. DIAMEX-процесс и дигликольамиды в качестве экстрагентов

Совершенно другим классом экстрагентов, позволяющих совместно выделять лантаноиды и актиноиды из ВАО, являются диамида малоновой кислоты. На их основе был разработан DIAMEX-процесс (DIAMide-EXtraction) [113]. Однако затем они были вытеснены более перспективными экстрагентами для переработки ВАО - трёхдентатными диамидами гликолиевой кислоты.

Изначально экстракционные свойства данного класса лигандов исследовали в работах [114] [115]. Оказывается, что добавление пропиловых и бутиловых заместителей в структуру экстрагента приводит к его высокой растворимости в воде, а при большем числе углеродов – к растворимости преимущественно в органической фазе [116]. Высокой эффективностью экстракции америция обладает лиганд с октильными заместителями – ТОДГА [117]. В последнее время с использованием ТОДГА обрабатываются новые экстракционные процессы, например, ALSEP (Actinides and Lanthanides SEparation). Этот процесс позволяет после выделения урана, плутония и нептуния из ВАО разделять второстепенные актиниды и лантаноиды. В качестве органорастворимых комплексонов используются дигликольамид (N,N,N',N'-тетра(2-этилгексил)дигликоламид (ТЭГДГА) или ТОДГА, Рис.10) и кислотный экстрагент Д2ЭГФК, в додекане [118].

В отличие от TRUEX-процесса, данные экстракционные системы не испытывают вышеуказанных проблем, связанных с радиолитической нестабильностью растворителя, однако очень высокая вязкость диамида может потребовать высокого давления для достижения желаемой скорости потока органического потока и большего времени отстаивания для разделения фаз [110]. Кроме того, системы на основе дигликольамидов склонны к образованию третьих фаз в процессе радиолиза, что критически затрудняет их использование в экстракционных системах. Для избежания этих процессов авторы [119] предлагают использовать добавку октанола.

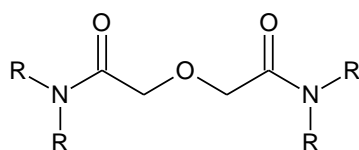


Рис.10. Структурная формула дигликольамидов, где R=н-октил для экстрагента ТОДГА и R=2-этилгексил для экстрагента ТЭГДГА.

Устойчивость экстрагента ТОДГА к различным видам облучения также широко исследована в литературе. Основными процессами радиолитической деградации являются разрывы эфирных связей и индуцированный гидролиз амидной группы. Авторами [32] показано, что коэффициенты распределения и разделения для системы, где органическая фаза представлена раствором ТОДГА в октаноле, не меняются при поглощенной дозе гамма-облучения в 100кГр. При этом изменений нет как для системы, содержащей и не содержащей в водной фазе азотную кислоту. Но при увеличении дозы в десять раз наблюдается сильная деградация экстрагента. Основные продукты радиолиза представлены на Рис.11 (1, 2). Однако, если в системе в водной фазе присутствует азотная кислота, то экстракционные свойства изменяются не так сильно, а состав продуктов радиолиза варьируется в более широком диапазоне (Рис.11 (1-8)). Предполагается, что азотная кислота может выступать перехватчиком радикалов при облучении.

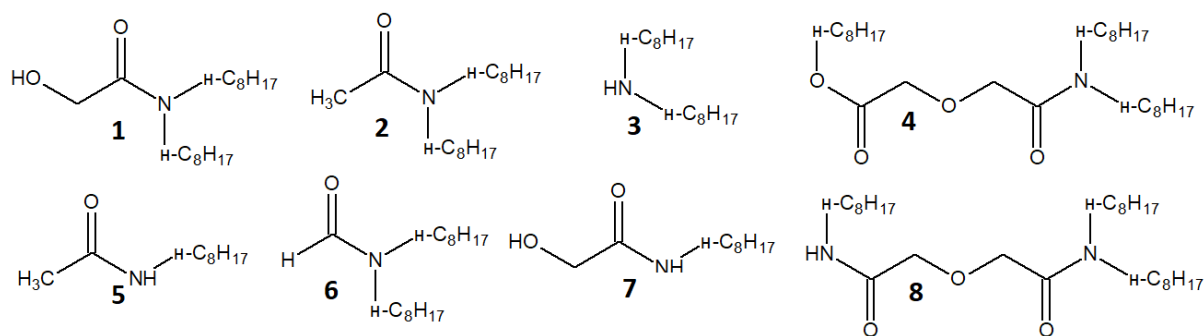


Рис.11. Продукты радиолитического распада экстрагента ТОДГА.

В работе [120] исследовали изменение радиолитической устойчивости ТОДГА при ее метилировании, для этого были синтезированы производные, представленные на Рис.12.

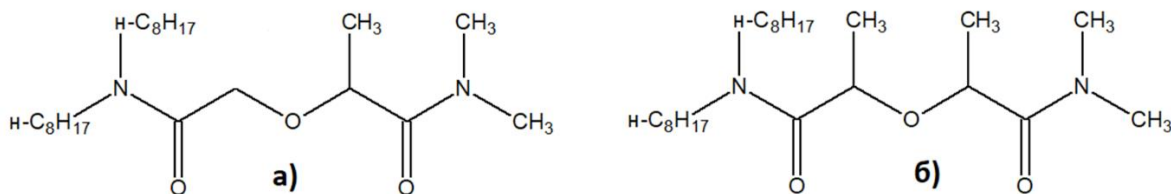


Рис.12. Производные молекулы ТОДГА: а) MeТОДГА, б) Me₂ТОДГА.

Интересно, что введение одной метильной группы уменьшило радиолитическую устойчивость лиганда, однако двойное метилирование наоборот сделало экстрагент более устойчивым к облучению. Более того, в данных системах наличие в водной фазе азотной кислоты способствовало более быстрой деградации лигандов. Вероятно, метилирование защищает эфирную связь от атаки радикалов, однако активирует другие реакционные центры в молекулах.

В работе [121] теоретически исследовали радиолитическую устойчивость соединений ТОДГА, MeТОДГА и Me₂ТОДГА, структурные формулы которых и данные по радиолитическому распаду были описаны выше. При этом авторы придерживались приближения, при котором основным процессом, приводящим к радиолитическому распаду лигандов, является атака радикалов растворителя. Расчеты также проводили на основе DFT с функционалом B3LYP и базисом 6-311++G(2d,d,p). Для расчетов порядков связи использовали Маликеновский и естественный анализы заселенности, которые, однако, не помогли объяснить наблюдаемое изменение

радиолитической устойчивости соединений. Кобски и коллеги также рассчитали разницу энергий ВЗМО и НСМО, но полученные результаты оказались прямо противоположны экспериментальным данным. Объяснение этому, по мнению авторов, может заключаться в существенной зависимости значений энергий от конформации и базисного набора. Тем не менее, радикальная функция Фукуи позволила объяснить экспериментальные результаты, ее значения вблизи эфирной связи меньше для соединения Me2ТОДГА, что говорит о меньшей вероятности атаки радикалов при метилировании молекулы ТОДГА.

Для экстрагента ДЭГДГА дозовые константы схожи с данными для лиганда ТОДГА, однако в присутствии азотной кислоты молекула с этил-гексилловыми заместителями при амидных группах демонстрирует большую радиолитическую стабильность [19].

Интересно, что для EURO-GANEX-процесса недавно было предложено использовать новый модифицированный дигликоламид 2,20-оксибис(N,N-дидецилпропанамид) (mТДДГА, Рис.13) [122]. Данный экстрагент показывает более высокую устойчивость к гамма-облучению по сравнению с лигандом ТОДГА, продукты радиолиза очень схожи для двух данных молекул.

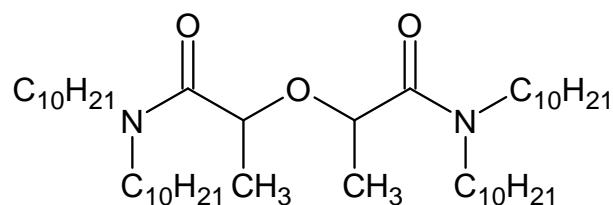


Рис.13. Структурная формулы экстрагента mТДДГА.

При замене октильных заместителей в молекуле ТОДГА на короткие парафиновые цепи, соединения становятся водорастворимыми. Важным вопросом является отличие их радиолиза от радиолиза ТОДГА и ДЭГДГА, так как в водной фазе под действием облучения могут образовываться другие частицы, нежели в органической фазе. В работе [35] были исследованы водорастворимые дигликольамиды, структурные формулы соединений представлены на Рис.14.

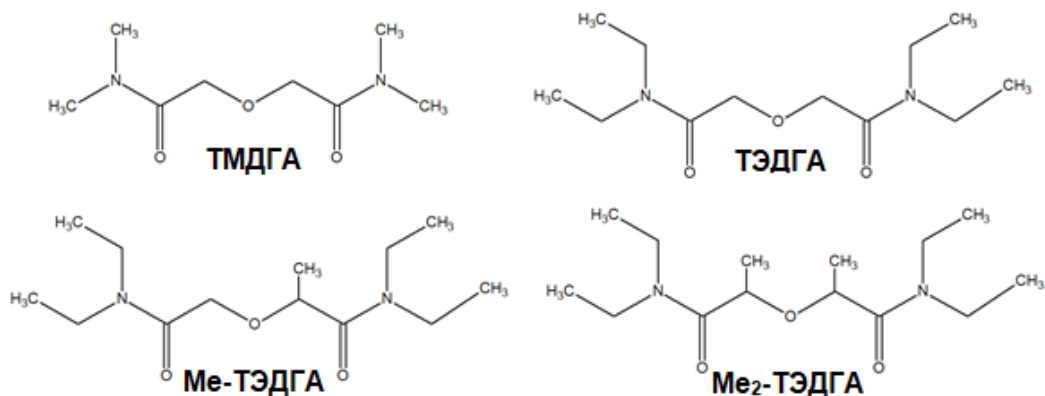


Рис.14. Структурные формулы водорастворимых дигликольамидов ТМДГА, ТЭДГА, MeТЭДГА и Me₂ТЭДГА.

Оказалось, что состав продуктов радиолитического распада водорастворимых экстрагентов схож с набором соединений, образующихся при радиолитическом распаде ТОДГА и ДЭГДГА, что говорит о схожести механизмов радиолитической деградации в разных фазах. Для исследованных экстрагентов было обнаружено, что устойчивость к облучению уменьшается в ряду $\text{Me}_2\text{ТЭДГА} \geq \text{MeТЭДГА} > \text{ТЭДГА} > \text{ТМДГА}$. По всей видимости, как и в случае с метилированным производным ТОДГА, такой эффект связан с защитой эфирной связи. Однако авторы также наблюдали образование новых продуктов разложения, которые происходят от образования аддуктов с н-додеканом. Теоретическая оценка [123] для водорастворимых производных ДГА Кобски и коллеги использовали схожий подход, как и для ТОДГА молекулы, и перешли к дополнительному использованию электрофильной функции Фукуи. К сожалению, электрофильные индексы Фукуи не дали однозначную корреляцию между экспериментальными и теоретическими результатами.

2.5.6. SANEX-процессы

Под группой SANEX-процессов (Selective ActiNide Extraction) подразумеваются методы, в которых происходит отдельное выделение минорных актиноидов. Трехзарядные катионы лантаноидов и актиноидов селективно экстрагируются из ВАО с помощью раствора ТОДГА в октанол, а затем $\text{An}(+3)$ и $\text{Ln}(+3)$ разделяются на стадии селективной рекстракции, например, с использованием гидрофильной полиаминокарбоновой кислоты, такой как ДТПА [124]. Дальнейшая модернизация процесса привела к появлению *i*-SANEX (Innovative SANEX)

подхода, где используется гидрофильный лиганд сульфированный 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)-пиридин ($\text{SO}_3\text{-Ph-ВТР}$, Рис.15), не требующий поддержания точных значения рН и использования буферного раствора как в случае использования ДТПА. При этом значение $SF_{\text{Am/Eu}}$ увеличивается до 1200 [18].

В работе [125] была изучена радиолитическая устойчивость лиганда $\text{SO}_3\text{-Ph-ВТР}$. Эффективность экстракционного разделения в исследуемых систем сохранялась до поглощенной дозы в 100кГр, при этом показана существенная деградация сульфонатных групп в молекулах.

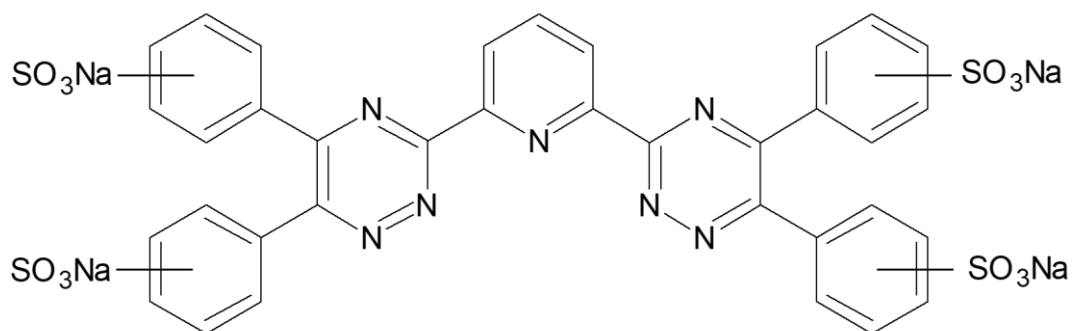


Рис.15. Структурная формула экстрагента $\text{SO}_3\text{-Ph-ВТР}$.

2.5.7. EXAm-процесс

EXAm-process представляет собой подход по разделению америция и кюрия из рафината, образующегося в результате ПУРЕКС-процесса. Процесс разделения заключается в экстракции америция смесью Д2ЭГФК и ДМДОГЕМА в органическом растворителе, а для увеличения селективности разделения америция и кюрия в водную фазу добавляют комплексообразователь ТЕДГА. Легкие лантаноиды, а также некоторые продукты деления и коррозии, в частности молибден, рутений, палладий и железо, остаются в органической фазе вместе с Am, в то время как кюрий и тяжелые лантаноиды остаются в водной фазе [126]. Проблема заключается в относительно невысоком коэффициенте разделения пары $\text{Am}(+3)/\text{Cm}(+3)$ (2,5), что приводит к использованию большого количества экстракционных ступеней. В настоящее время ведутся разработки альтернативных систем, основанных на растворе ТОДГА в октаноле и использовании либо N,N,N',N'-тетраakis[(6-карбоксопиридин-2-ил)метил]этилендиамин (H_4TPAEN , Рис.16-а) [127], либо $\text{SO}_3\text{-Ph-ВТР}$ в водной фазе.

2.5.8. ADAAM-процесс

ADAAM процесс назван по использованию в данном случае нового реагента для разделения америция и кюрия (Alkyl DiAmide AMine). Авторы [128] использовали различные алкильные заместители, и для этилгексилового варианта получили наилучшие результаты по селективности в экстракционном разделении катионов америция и кюрия из азотнокислого раствора с помощью раствора ADAAM(EH) (Рис.16-б) в додекане. При добавлении ТЕДГА экстрагента в водную фазу коэффициент разделения для данной пары металлов увеличился с 5,5 до 40. Однако было обнаружено, что значения коэффициентов распределения америция и кюрия, равные 0,3 и 0,0073 соответственно, слишком малы для их разделения в этих условиях, по крайней мере, без изменения соотношения объемов контактирующих фаз. Поэтому поиск более стабильного аналога продолжается и сейчас.

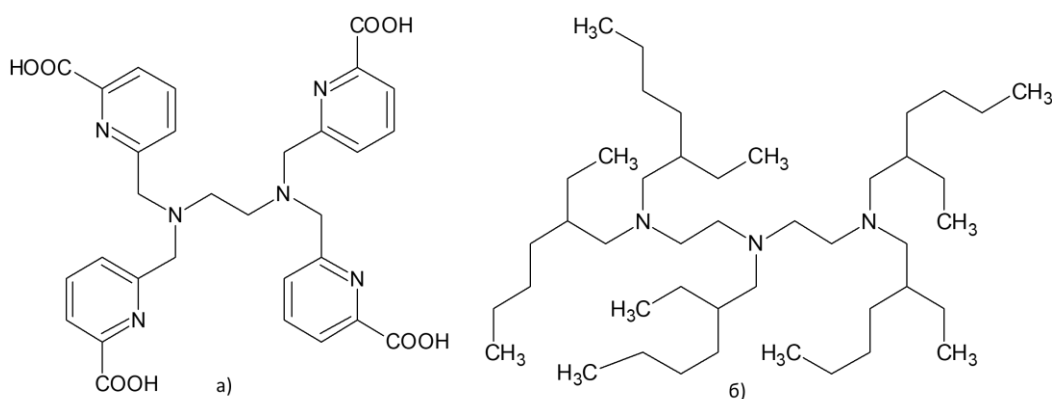


Рис.16. Структурные формулы экстрагентов а) H₄TPAEN, б) ADAAM(EH).

2.5.9. Разработка новых экстракционных систем

Описанные выше процессы обладают набором недостатков: низкая растворимость в промышленных растворителях, узкий рабочий диапазон pH, низкая эффективность и/или селективность, низкая радиолитическая устойчивость и пр., что делает актуальной задачу разделения и, в частности, поиска новых экстрагентов [129][130][17]. В основном новые перспективные лиганды являются N,O-донорными экстрагентами, что связано, с их соответствием CHON-принципу, большей радиолитической устойчивостью по сравнению с S- и P- содержащими

соединениями. В качестве основных рассматриваемых классов соединений можно выделить лиганды на основе пиридина, бипиридина и фенантролина.

Одним из первых хорошо изученных экстрагентов на основе пиридина является упомянутый выше экстрагент ВТР, дальнейшие его модификации связаны с введением различных заместителей в бензотриазоловые группы. Так, например, модификация, представленная в работе [131] продемонстрировала высокую растворимость в октаноле-1, стабильность к сильно кислым технологическим растворам и удовлетворительную кинетику экстракции, однако на данный момент его дальнейшее исследование прекращено из-за низкой воспроизводимости синтеза лиганда. Однако важным направлением стало введение в структуру ВТР-подобных молекул заместителей, приводящих к их высокой растворимости в воде, такими функциональными группами, в частности, являются $-\text{SO}_3\text{H}$ [18] и $-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [132]. Использование первой модификации уже было описано выше в SANEX процессе, второе соединение является перспективным для замены ДТПА в водной фазе TALSPEAK-процесса. Переход от пиридинового каркаса к бипиридиновому [133] не привел к резкому изменению экстракционных свойств,

Исследование радиолитической устойчивости данных классов лиганда активно ведется различными научными группами. Для исходного соединения ВТР было показано ухудшение коэффициентов разделения для пары америций/европий на два порядка при поглощенной дозе гамма-облучения 2-3кГр[134]. Для схожего бис-триазинилбипиридина (C5-ВТВР, Рис.17-а) также наблюдается сильная деградация экстрагента под действием облучения в растворах гексанола и циклогексанола [135], но замещение ациклических заместителей на циклические способствует увеличению радиационной устойчивости лиганда [136]. Также было проведено сравнение радиолитической устойчивости для экстрагентов на основе бипиридила и фенантролина с одинаковыми заместителями ($\text{CuMe}_4\text{ВТВР}$ и $\text{CuMe}_4\text{ВТPhen}$, Рис.17-б и 17-в) соответственно). При поглощенной дозе почти в 300кГр концентрации лигандов уменьшились до 47% и 7% от исходного соответственно, что свидетельствует о более низкой устойчивости фенантролинового лиганда [137]. Однако, основными продуктами радиолиза являются молекулы, образующиеся при присоединении к исходным структурам гидроксильных радикалов, которые образуются в результате радиолиза

растворителя (1-октанола) [138]. Эти соединения тоже экстрагируют ионы трехвалентных металлов, что следует из сохранения высоких коэффициентов распределения, несмотря на снижение концентрации исходных лигандов. Также вновь была продемонстрирована защитная способность азотной кислоты.

Связывание лиганда ВТPhen с металлами было изучено с использованием теории функционала плотности [139]. Было показано, что стабильность комплексов увеличивается при замене внешних азоты триазиновой группы были заменены на СН-группы, что приводит к перераспределению заряда внутри молекулы. В результате, для связывающего металл атома азота значение электронной плотности увеличивается. Авторы использовали анализ заселенности по Хиршфельду для этой работы.

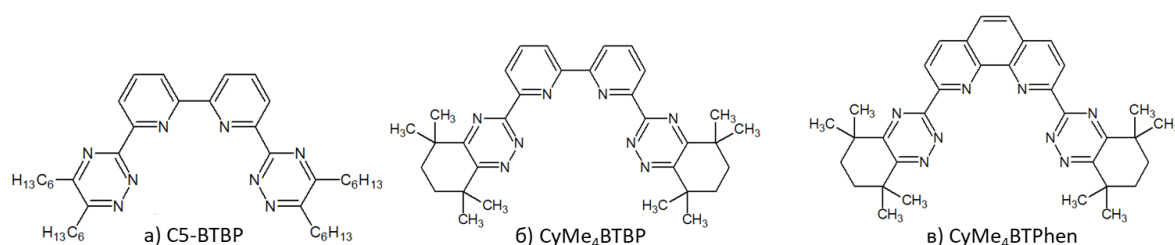


Рис.17. Структурные формулы N-гетероциклических лигандов: а) C5-BTBP, б) CyMe₄BTBP, в) CyMe₄BTPhen.

Экстрагенты на основе 1,10-фенантролина показали гораздо более высокие значения коэффициентов разделения ($SF_{Am/Eu} = 51$, [20], $SF_{Am/Cm} = 6,3$ [140]). Интересно, что введение различных заместителей в положения 4,7-фенантролинового кольца существенно изменяет экстракционные свойства лиганда, в частности изменяются значения коэффициентов распределения и разделения для ряда актиноидов и лантаноидов [141]. В работе [142] авторы изучали процесс комплексообразования с для подобных фенантролиновых соединений с лантаноидами (уран, церий, европий) и актиноидами (америций). Теоретическое исследование было связано с использованием теории Фукуи и теории Пирсона. В рамках теории жестких и мягких кислот и оснований было показано, что наличие мягких атомов азота в фенантролиновой части оказывает глубокое влияние на изменение мягкой природы иона актиноида, который, в свою

очередь, сильнее связывается с жесткими атомами кислорода. Также авторы продемонстрировали корреляцию между расчетными значениями длин связи металл–лиганд и соответствующих энергий образования комплексов. Более короткие связи катиона металла с центром связывания в лиганде, меньший заряд ионов металлов и более высокий процент энергии орбитального взаимодействия приводят к более высокой степени ковалентности в связях металл-лиганд, и, как следствие, более селективному связыванию экстрагента с актиноидами.

Авторы [143] анализировали связывание металл-лиганд для экстрагентов на основе 1,10-фенантролиндиамида с диметилowymi заместителями при амидном атоме азота. Для анализа селективности в работе исследовали комплексообразование с различными парами лантаноид-актиноид (Nd(+3)-U(+6), Eu(+3)-Am(+3), Gd(+3)-Cm(+3)). Связи актиноидов со связывающими центрами в молекуле лиганда оказались более короткими, чем для актиноидов, что, по мнению авторов, свидетельствует о более прочной связи в комплексах с 5f элементами. Авторы также использовали разницу между энергиями ВЗМО и НСМО для объяснения стабильности комплексов. Анализ QТАИМ показал ковалентный вклад в образовании связи актиноид-лиганд, а также стабилизацию комплексов за счет водородных связей с водой.

Другие модификации фенантролинового лиганда представлены в работе [144]. Авторы дополнительно ввели фосфиноксидные заместители в положения 2,9. Несмотря на несоответствие СНОН-принципу, этот экстрагент показал очень высокие коэффициенты разделения для пары америций/европий. Результаты теоретических расчетов показали, что относительно более высокая степень ковалентности связей Am–N, чем у связей Eu–N, может быть ответственна за селективность экстракции С4-ПОФена по отношению к Am(+3) по сравнению с Eu(+3) в среде HNO₃. Авторы [145] исследовали комплексы фенантролиновых лигандов с фосфиноксидными группами методами вычислительной химии. Рассчитанная энергия предорганизации в таких лигандах оказалась всего 0,3 эВ, при этом для этих же соединений наблюдалась наиболее быстрая кинетика комплексообразования. На основе длин связи между катионами металлов и N- и O-связывающими центрами в оптимизированной структуре лиганда, авторы сделали вывод о ковалентности данных связей. Таким образом, селективность в связывании

с актиноидами обусловлена атомами азота в фенантролиновом скелете, а не атомами кислорода в фосфонатных фрагментах.

В работе [146] авторы изучали радиолиз м-ксилен-бис-дигликольамида (На Рис.18 представлены структурные формулы данного соединения и основных продуктов его радиолиза).

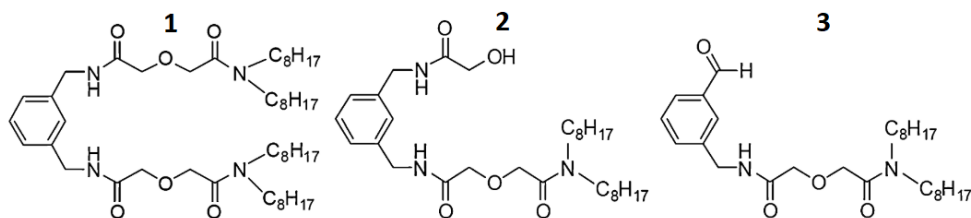


Рис.18. Структурные формулы м-ксилен-бис-дигликольамида 1 и основных продуктов его радиолиза 2, 3.

Для оценки радиолитической устойчивости экстрагента авторы использовали разницу энергий ВЗМО и НСМО, значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали, Майеровские порядки связи. Расчеты проводили на основе DFT с функционалами PBE, RPBE, BLYP и B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p). Полученные результаты по расчету порядков связи показали, что самыми слабыми связями в молекуле лиганда являются эфирные и амидные связи, что было подтверждено экспериментально. Однако предсказать различную устойчивость амидных групп в соединениях 1 и 2 этим способом не удалось. Также не подтвердилась корреляция стабильности соединений и разницей между ВЗМО и НСМО.

Авторы [147] исследовали ковалентность связи между катонами некоторых актиноидов (Am^{3+} , Cm^{3+} , Bk^{3+} , и Cf^{3+}) и различными классами экстрагентов с помощью расчетов теории функционала плотности, расчета энергий орбиталей и анализа энергетического разложения (energy decomposition analysis – EDA)[148]. Полученные результаты показали большую ковалентность связи для взаимодействия тяжелых актиноидов с лигандами. Энергия связи металл-экстрагент увеличивается при увеличении порядкового номера актиноида. Авторы связали этот факт с усилением ковалентности, которая дополняет ковалентность, обусловленную вырождением энергии орбитали, и сопутствующее орбитальное смешивание между 5f-орбиталями ионов актиноидов и орбиталями лиганда.

Впервые такое предположение было высказано Э. Батиста и коллегами [149]. Интересно, что они также наблюдали упрочнение связи в комплексах актиноидов при увеличении номера металла. Авторы предполагают, что способность атомов металлов либо принимать, либо отдавать электронную плотность по мере необходимости от пи-ароматической системы лиганда, является ключом к его исключительной стабильности в ряду актиноидов. В своей работе авторы использовали EXAFS-измерение и DFT-PBE0 расчеты электронной структуры и термодинамических характеристик процесса комплексообразования.

2.6. Выводы из обзора литературы

При обзоре существующих и разрабатываемых экстракционных систем для разделения f-элементов можно отметить тот факт, что исследователи все чаще используют теоретические подходы для моделирования процессов комплексообразования и радиолиза. Применяемые методы в ряде случаев позволяют объяснить наблюдаемые экспериментальные данные. Однако, для моделирования комплексообразования и немногочисленных случаев моделирования радиационной устойчивости используют принципиально разные подходы, затрачивается большое вычислительное время и время работы исследователей. При этом вопросы точности моделирования и вычислительных погрешностей упоминаются относительно редко, что, в совокупности с вышесказанным, приводит к увеличению вклада человеческого фактора в интерпретацию результатов, а полученные модели хорошо работают только на отдельных небольших группах объектов. Тем не менее, в литературе достаточно успешных примеров применения квантово-химических способов расчета реакционной способности в качестве оценки ковалентности связи, радиолитической устойчивости и эффективности связывания, а значит они принципиально могут быть использованы для разработки предсказательных моделей оценки перспективности лиганда для разделения трехвалентных f-элементов. Однако, ввиду сложности вычислений, необходимо предварительно

выбрать правильный уровень теории для расчета, в рамках которого расчетная ошибка не будет существенно влиять на результат, и сформулировать единый интерпретируемый подход оценки реакционной способности лиганда как по отношению к актиноидам и лантаноидам, так и по отношению к продуктам радиолиза. Использование единого подхода способно как сократить время расчета, так и унифицировать общую оценку достоверности модели на предсинтетическом этапе.

3. Экспериментальная часть

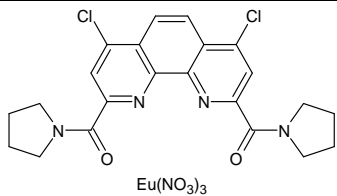
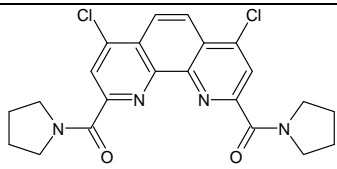
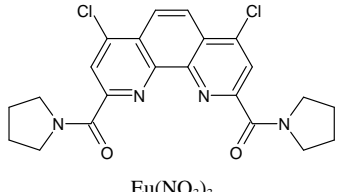
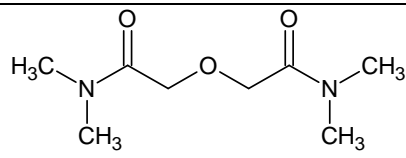
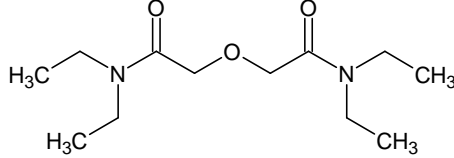
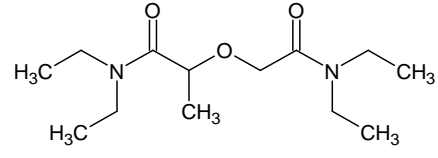
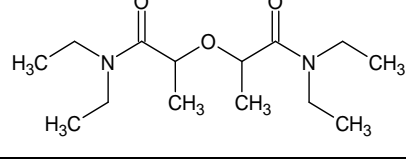
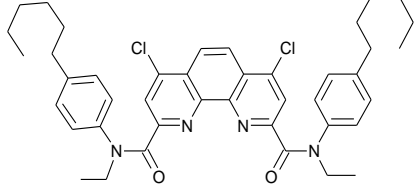
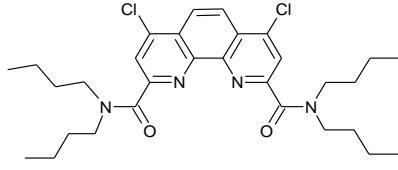
3.1 Реагенты и материалы

Все лиганды и комплексные соединения, исследованные в работе, представлены в Табл.2. Чистота и производители экстрагентов: Д2ЭГФК - 95%, «Acros», ЭДТА - >99%, «Sigma-Aldrich», ТБФ - 99 + %, «Acros», ТОФО - 99%, «Sigma-Aldrich», ДОТА - >99%, «Sigma-Aldrich», ФО-1 получен авторами [150], L1-H, L1-Cl - >99%, «Sigma-Aldrich», L2-H, L2-Cl, L2-CN были получены авторами [151]. В качестве растворителей для лигандов использовали ацетонитрил («Реахим», для ВЭЖХ). Водная фаза представляла собой растворы, приготовленные с использованием деионизованной воды Millipore с удельным сопротивлением 18 МОм×см. Использованный в работе кристаллогидрат нитрата европия имеет чистоту более 95%.

Таблица 2. Названия, обозначения и структурные формулы лигандов и комплексных соединений, изученных в работе.

Название	Обозначение	Структурная формула
Три-н-бутилфосфат	ТБФ	
Триоктилфосфиноксид	ТОФО	
Ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота	Д2ЭГФК	

2,6-бис-(дифенилфосфино)- пиридин	ФО-1	
1,4,7,10-тетраазациклододекан - 1,4,7,10-тетроуксусная кислота	ДОТА	
Этилендиаминоацетоксусная кислота	ЭДТА	
Неокупроин	L1-H	
Комплекс неокупраина с нитратом европия (III)	L1-H-Eu	
4,7-дихлор-2,9-диметил-1,10- фенантролин	L1-Cl	
Комплекс 4,7-дихлор-2,9- диметил-1,10-фенантролина с нитратом европия (III)	L1-Cl-Eu	
N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-фенантролин-2,9- дикарбоновой кислоты	L2-H	
Комплекс N,N'-дипирролидин- диамида 1,10-фенантролин-2,9- дикарбоновой кислоты с нитратом европия (III)	L2-H-Eu	
N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор- 2,9-дикарбоновой кислоты	L2-Cl	

N,N'-дипирролидин-диамида 1,10-фенантролин-4,7-дихлор- 2,9-дикарбоновой кислоты с нитратом европия (III)	L2-Cl-Eu	 Eu(NO ₃) ₃
N,N'-дипирролидин-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дициано- 2,9-дикарбоновой кислоты	L2-CN	 Eu(NO ₃) ₃
Комплекс N,N'-дипирролидин- диамид 1,10-фенантролин-4,7- дициано-2,9-дикарбоновой кислоты с нитратом европия (III)	L2-CN-Eu	 Eu(NO ₃) ₃
N,N,N',N'- тетраметилдигликоламид	ТМДГА	
N,N,N',N'- тетраэтилдигликоламид	ТЕДГА	
Метил-N,N,N',N'- тетраэтилдигликоламид	MeTEDGA	
Диметил-N,N,N',N'- тетраэтилдигликоламид	Me2TEDGA	
N,N'-диэтил-N,N'-ди(<i>p</i> - гексилфенил)-диамид of 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9- дикарбоновой кислоты	PhenCl	 Eu(NO ₃) ₃
N, N, N',N'-тетра- <i>n</i> -бутил-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дихлор- 2,9-дикарбоновой кислоты	BuClPhen	 Eu(NO ₃) ₃

3.2. Эксперименты по изучению радиолитической устойчивости

Для определения радиолитической устойчивости лигандов ТБФ, ТОФО, Д2ЭГФК, ФО-1, ДОТА, ЭДТА готовили $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворы соответствующих соединений в ацетонитриле, ацетонитрил был выбран в качестве растворителя для облегчения проведения последующего ВЭЖХ-МС анализа. Облучение проводили на установке «Гамма-400» с мощностью дозы 2,5 Гр/мин от источника ^{137}Cs . При накоплении определенной дозы часть образцов отбиралась и отдавалась на ВЭЖХ-МС анализ.

Для проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии с методом масс-спектрометрии использовали систему, которая состоит из жидкостного хроматографа Dionex Ultimate 3000 и масс-спектрометрического детектора ABSciex Qtrap 3200 (AB Sciex, Канада). Хроматографическое разделение проводили на колонке Zorbax SB-CN (150 мм × 4.6 мм, 5 мкм, Agilent, США). Подвижной фазой являлась смесь растворителей из 0.1% водного раствора муравьиной кислоты в воде и ацетонитрила. Хроматограммы получали в изократическом режиме при скоростях потока от 0.5 до 1.0 мл/мин и содержании ацетонитрила от 10 до 70%. Объем ввода пробы составил 20 мкл.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили с использованием электрораспылительной ионизации, в режиме регистрации положительно заряженных ионов при следующих параметрах: температура источника ионов 350°C, напряжение на распыляющем капилляре – 5500 В, давление газа для распыления подвижной фазы в источнике ионов 30 psi, давление осушающего газа 40 psi, потенциал декластеризации 20В. Масс-спектры регистрировали в диапазоне m/z от 100 до 900 Да.

3.3. Синтез комплексов

Синтез комплексов лигандов L1-H, L1-Cl, L2-H, L2-Cl, L2-CN с нитратом европия проводили следующим образом. Равные молярные количества гексогидрата нитрата европия и соответствующего лиганда растворяли в равных объемах метиламина и хлороформа соответственно. Полученные растворы объединяли при перемешивании, затем отделяли осадок и сушили сначала на воздухе, затем на сушильном пистолете Фишера. Образование комплексных

соединений подтверждали при измерении температуры разложения, а также подтверждали ЯМР и ИК-спектрами.

3.4. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Все XAS данные были получены на синхротроне European Synchrotron Radiation Facility в Гренобле, Франция. Энергия электронов в кольце синхротрона составляла 6,0 ГэВ, ток пучка 100 мА.

EXAFS и HERFD XANES спектры на L3-крае европия были получены на линии Розердорф BM20 (ROBL). Подготовка образцов проводили следующим образом – порошки лигандов L1-H, L1-Cl, L2-H, L2-Cl, L2-CN и их комплексов смешивали с целлюлозой, гомогенизировали и прессовали для получения однородных таблеток диаметром около 1см. Съемка XAS L3-края европия осуществлялась при комнатной температуре с помощью пучка, выделенного на монохроматоре Si(111). Калибровку энергии проводили с использованием энергии возбуждения L3-края металлической фольги Fe (7112 эВ). Энергия фотонов в случае EXAFS измерений составляла в диапазоне от 6746 эВ до 7546 эВ. Калибровка по энергии проводилась с использованием спектра референсного образца нитрата европия концентрацией, для которого энергия L3-края поглощения принималась равной 6476 эВ. Энергетический диапазон в случае HERFD-XANES съемки составил 6970-7030 эВ, спектры собирали с помощью рентгеновского эмиссионного спектрометра, оснащенного пятью кристаллическими анализаторами Si (220) с радиусом изгиба 0,5 м и кремниевым дрейфовым рентгеновским детектором в вертикальной геометрии Роуланда [152].

Спектры XANES на K-крае азота и M_{4,5}-краях европия были получены на линии ID32 [153]. Образцы закрепляли тонким слоем с помощью углеродного скотча на алюминиевую подложку, съемку проводили в вакууме при комнатной температуре. Диапазон регистрируемых энергий методом полного электронного выхода составил 396–420 эВ для K-края азота и 1120–1170 эВ для M₄ и M₅-краев европия.

3.5. Квантово-химическое моделирование

Исходные структурные формулы, включающие атомы и связи между ними, задавались в п.п. Gabedit [154], квантово-химические расчеты с полуэмпирическим гамильтонианом выполняли в п.п. MOPAC 2016 [155], остальные квантово-химические расчеты проводили в п.п. ORCA 5.0 [156]. Переход к естественному анализу заселенности осуществляли с использованием п.п. Janra [157], обработку молекулярных орбиталей, анализ волновой функции и QTAIM-анализ выполняли с использованием п.п. Multiwfn [158]. Для обработки файлов использовались собственные небольшие программы (скрипты), написанные на интерпретируемом языке Python3.0.

Оптимизацию геометрии лигандов и комплексов осуществляли в несколько этапов: 1) конформационный анализ с использованием полуэмпирического гамильтониана PM7 [159], с использованием зарядовой модели SPARKLE для неодама для систем, содержащих атомы европия для уменьшения расчетного времени, 2) оптимизация геометрии с использованием DFT BP86/def2-SVP [160], [161], 3) оптимизация геометрии на DFT D3-B3LYP/def2-TZVPP RJCOSX [162], [49], [50], [163] уровне теории. Для расчета систем, содержащих атомы европия, дополнительно использовали базис SARC-DKH-TZVP [56].

Генерацию различных конформаций для одной молекулы осуществляли с помощью открытой библиотеки rdkit [164], при этом каждая конформация оптимизировалась методами молекулярной динамики до ближайшего энергетического минимума с помощью метода универсального силового поля (UFF - Universal Forcefield) [165]. Далее для каждой конформации был выполнен расчет электронных свойств с использованием уровней теории аналогичным пунктам 2 и 3 оптимизации геометрии.

Для учета влияния растворителей использовали COSMO/CPCM модель, реализованную в программе ORCA, с необходимыми параметрами для каждого конкретного растворителя.

Для вычисления функций, индексов Фукуи и двойного дескриптора расчет электронной структуры проводился для исследуемой молекулы с зарядом системы 0, +1 и -1, затем на основе естественного анализа заселенности рассчитывались

требуемые дескрипторы. Порядки связей вычисляли с помощью Майеровского анализа заселенности.

Оценку стерической доступности молекул для атакующих частиц проводили по методу расчета поверхности, доступной для растворителя (SASA - solvent-accessible surface area). В качестве самой маленькой возможной частицы был выбран протон. Построение SASA осуществлялось с помощью MDTraj [166] с помощью алгоритма спирали золотого сечения для генерации точек сферы. В таком случае для каждого атома реализуется сетка точек, на расстоянии, равном сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов данного атома и атакующей частицы, представляющая собой поверхность этого атома. В качестве атакующей частицы мы выбрали H^+ как наименьшую по размеру частицу из тех, что могут существовать в системах. Ван-дер-Ваальсовы радиусы взяты по результатам работы [167]. Далее подсчитывается число точек сетки, которые находятся не внутри сфер других атомов, то есть на общей молекулярной поверхности. При этом, предполагая равномерное распределение точек, их число для каждого атома пропорционально площади поверхности. В результате были получены значения площади поверхности каждого атома, входящих в общую поверхность, доступную для атакующих частиц. Эти величины были поделены на собственную площадь поверхности соответствующего атома, таким образом получается доля поверхности атома, доступная для атаки.

3.6. Моделирование и обработка XAS-спектров

Моделирование спектров рентгеновского поглощения XANES $M_{4,5}$ -краев европия выполнили в п.п. Quanty [168].

HERFD-XANES спектры, полученные для L_3 -края европия были смоделированы с помощью кода, основанного на расчете функции Грина и реализованного в п.п. FEFF 9.0 [169], а также методом конечных разностей на основе теории функционала плотности с использованием локального зависящего от спина обменно-корреляционного потенциала и учетом релятивизма, такой подход лежит в основе работы п.п. FDMNES [170].

Спектры для К-края азота были смоделированы аналогично данным для L₃-края европия, а также дополнительно на основе временно-зависимой теории функционала плотности. Для последнего подхода использовали оптимизированную геометрию лигандов и комплексов и рассчитывали спектры поглощения отдельно для каждого атома азота в системе с помощью метода TDDFT-D4/def2-TZVP RIJCOSX. Для получения спектров каждого соединения проводили суммирование спектральных данных по спектрам всех атомов азота.

EXAFS-данные, полученные для L₃-края европия, были обработаны в п.п. Demeter [171]. Первоначальную обработку спектров проводили с помощью стандартных процедур обработки предкраевой и посткраевой структуры, нормализации и удаления выпадающих точек. Фурье преобразование взвешенных по k² функций EXAFS было рассчитано в диапазоне фотоэлектронных волновых чисел k = 2–10 Å⁻¹. Структурные параметры, включая межатомные расстояния (R_i), координационные числа (N_i) и коэффициенты Дебая–Уоллера (σ²), были найдены путем нелинейной подгонки теоретических спектров, полученных по уравнению (13) к экспериментальным.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{i=1}^n \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2 k} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(2kR_i + F_i(k)). \quad (13)$$

Теоретические данные были смоделированы в п.п. FEFF 9.0 на основе геометрии системы, полученной по результатам оптимизации структур квантово-химическими подходами, а также с использованием данных рентгеновской дифракции.

4. Результаты и обсуждения

4.1. Радиолит

4.1.1. Эксперимент по облучению

В обзоре литературы описан ряд работы, в которых авторы используют различные теоретические подходы для объяснения образования основных продуктов радиолита. Однако, способа сравнения радиолитической устойчивости различных классов органических соединений на основе квантово-химических характеристик на данный момент не предложено. Для построения любой теоретической модели важно иметь экспериментальные данные для сопоставления их с расчетными. В литературе данные по радиолиту лигандов представлены для разных условий облучения, а именно: системы имеют различные концентрации исследуемых веществ, исследуется радиолит соединений в разных растворителях, облучение проводится на установках с разной мощностью дозы. Все эти параметры напрямую влияют на процессы радиолитической деградации соединений, поэтому на первом этапе работы были проведены эксперименты по облучению ряда молекул в одинаковых условиях.

В качестве исследуемых соединений были выбраны молекулы три-н-бутилфосфата, триоктилфосфиноксида, ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, 2,6-бис-(дифенилфосфино)-пиридина, этилендиаминотетрауксусной кислоты и 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетроуксусной кислоты. Структурные формулы и соотношение между полными названиями и сокращенными, используемыми при дальнейшем описании результатов, представлены в Табл.2. Данные соединения являются комплексообразующими агентами, они уже используются при переработке ОЯТ или в радиофармацевтической химии, поэтому для этого ряда молекул в литературе имеются данные по радиолитической деградации. Кроме того, выбранные лиганды относятся к разным классам органических веществ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, в котором растворяются как органорастворимые, так и водорастворимые лиганды,

перечисленные выше. Также выбор растворителя обусловлен удобством проведения ВЭЖХ-МС анализа облученных образцов.

Константу радиолиза d (14) и радиационно-химический выход G использованы для количественной оценки устойчивости соединений к облучению. Константа радиолиза или дозовая константа определяется как изменение концентрации вещества при получении единицы дозы веществом и имеет размерность кГр^{-1} :

$$C = C_0 \exp(-dD), \quad (14)$$

где C - концентрация вещества в данном образце, C_0 - исходная концентрация вещества, D - поглощенная доза, d - константа радиолиза.

Константу радиолиза определили из графика зависимости логарифма отношения концентрации вещества в данном образце к исходной концентрации от поглощенной дозы. Погрешность определения концентрации с помощью ВЭЖХ-МС анализа составляла менее 10%. Полученные графики и результаты представлены на Рис.19 и в Табл.3.

G - радиационно-химический выход, определяется как число частиц, образовавшихся (или расходующихся) в химической системе при поглощении 100эВ ионизирующего излучения [172]. Радиационно-химический выход определен при аппроксимации начального участка зависимости концентрации лиганда в образце в зависимости от величины поглощенной дозы. Результаты показаны в Табл.3, наибольшей деградации в результате гамма-радиолиза подвергаются молекулы ЭДТА и ДОТА, наиболее радиационно-устойчивым лигандом оказался ТОФО.

Таблица 3. Полученные в работе значения констант радиолиза и радиационно-химического выхода для облученных соединений.

Соединение	ТБФ	ТОФО	Д2ЭГФК	ФО-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

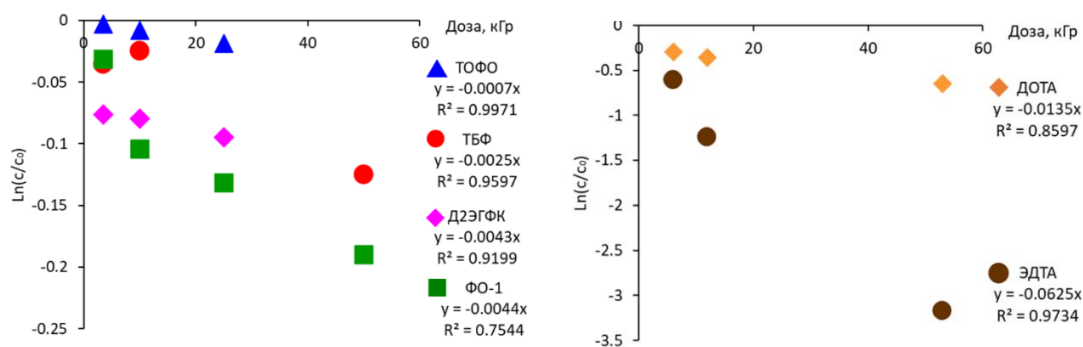


Рис.19. Зависимости изменения концентрации облученных лигандов от поглощенной дозы

Считается [19][173], что из-за относительной низкой концентрации лигандов в подобных системах излучение сначала взаимодействует с молекулами растворителя, а затем образовавшиеся продукты радиолитической деградации растворителя вступают в реакции с молекулами экстрагента. Проверим это утверждение для исследуемых систем. Изначально введем уточнение, заключающееся в том, что и молекулы растворителей, и молекулы лигандов являются органическими соединениями, то есть состоят из одинаковых элементов, поэтому вероятность поглощения этими соединениями примем одинаковую. Далее, для оценки вероятности взаимодействия гамма-излучения с молекулами лиганда и растворителя, оценим объем, занимаемый каждой из молекул. Для этого оптимизировали геометрии лигандов и ацетонитрила с помощью полуэмпирического гамильтониана PM7, в полученных структурах было найдено наибольшее расстояние между атомами в молекуле (L). Каждая молекула была описана в виде шара с диаметром равным найденному расстоянию L. Полученные диагонали шаров, описывающих молекулу, и объемы шаров (V) приведены в Табл.4.

Таблица 4. Рассчитанные параметры молекул для оценки занимаемого ими объема.

Молекул а	ТБФ	ТОФО	Д2ЭГФ К	ФО-1	ЭДТА	ДОТА	CH ₃ CN
L, A	9.66	11.79	11.94	14.39	10.18	10.76	3.18

V, A ³	3773.981	6861.354	7126.583	12475.29 0	4416.841	5215.611	134.632
-------------------	----------	----------	----------	---------------	----------	----------	---------

Самый большой объем занимает молекула ФО-1, ее объем приблизительно в 93 раза больше, чем объем молекулы растворителя.

Далее было оценено количество молекул растворителя и ФО-1 в единице объема раствора. Исходный облучаемый раствор ФО-1 содержал 10^{-3} моль/л лиганда, тогда концентрация растворителя (ацетонитрила) в растворе составляет 19.2 моль/л. Таким образом, число молекул растворителя в единице объема в 19200 раз больше, чем число молекул лиганда. В результате получили, что все молекулы соединения ФО-1 в растворе занимают в 206 раз меньший объем, чем все молекулы ацетонитрила, а значит, вероятность взаимодействия гамма-излучения с растворителем выше в 206 раз. Следовательно, при выборе в качестве растворителя более крупных молекул, данная вероятность увеличивается. В связи с этим при использовании различных растворителей будет меняться скорость деградации молекул растворителя, однако устойчивость в ряду соединений ЭДТА < ДОТА < ФО-1 < Д2ЭГФК < ТБФ < ТОФО должна сохраняться.

4.1.2. Определение продуктов радиолиза

Хроматограммы, полученные с помощью ВЭЖХ анализа необлученного раствора ТБФ в ацетонитриле и раствора, облученного до 52кГр, представлены на Рис.20. Основной сигнал со временем удерживания 4.5-5.0 мин уменьшается по интенсивности при накоплении дозовой нагрузки, кроме того появляется пик со временем удерживания 1.2-1.5 мин. Было обнаружено, что сигнал на 1.0-1.2 мин появляется во всех облученных образцах, интенсивность его увеличивается при увеличении поглощенной дозы, данный сигнал относится к продуктам радиолиза растворителя.

Масс-спектры, соответствующие пикам на 4,5–5,0 мин, показаны на Рис. 21. Состав продуктов определен, он одинаков для всех образцов ТБФ. В растворе присутствуют соединения: ТБФ+Н⁺ (m/z=267,26), димер 2ТБФ+Н⁺ (m/z=533,22), комплексное соединения ТБФ с Na⁺ (m/z=289,20), димер 2ТБФ+Na⁺ (m/z=555,2). Пик с m/z=211,14 соответствует молекуле, образованной из трибутилфосфата при

отрыве одной бутильной группы (дибутилфосфорная кислота (ДБФ)), а соединения с $m/z=155,10$ соответствуют монобутилфосфорной кислоте (МБФ), которая образуется из исходной молекулы ТБФ путем отрыва двух бутильных групп.

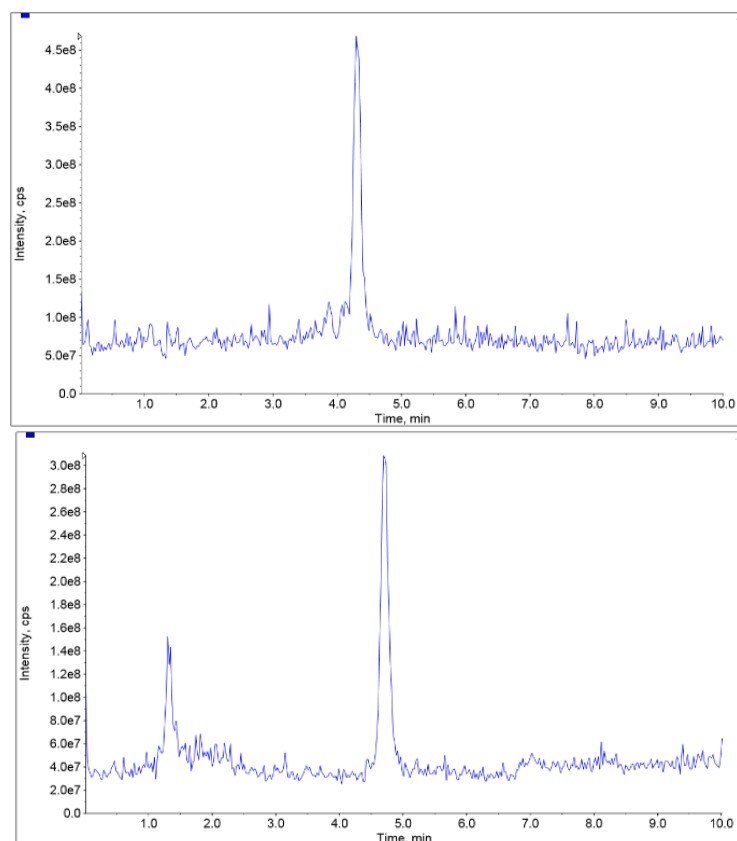


Рис.20. Хроматограммы, полученные для необлученного раствора ТБФ и раствора, облученного до 52 кГр.

Информация о продуктах, детектируемых с помощью ВЭЖХ-МС анализа представлена в Табл.5. 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 ионизационном ударе, образование ДБФ и МБФ при ионизации также показывает, что эфирные связи в молекуле трибутилфосфата являются самыми слабыми.

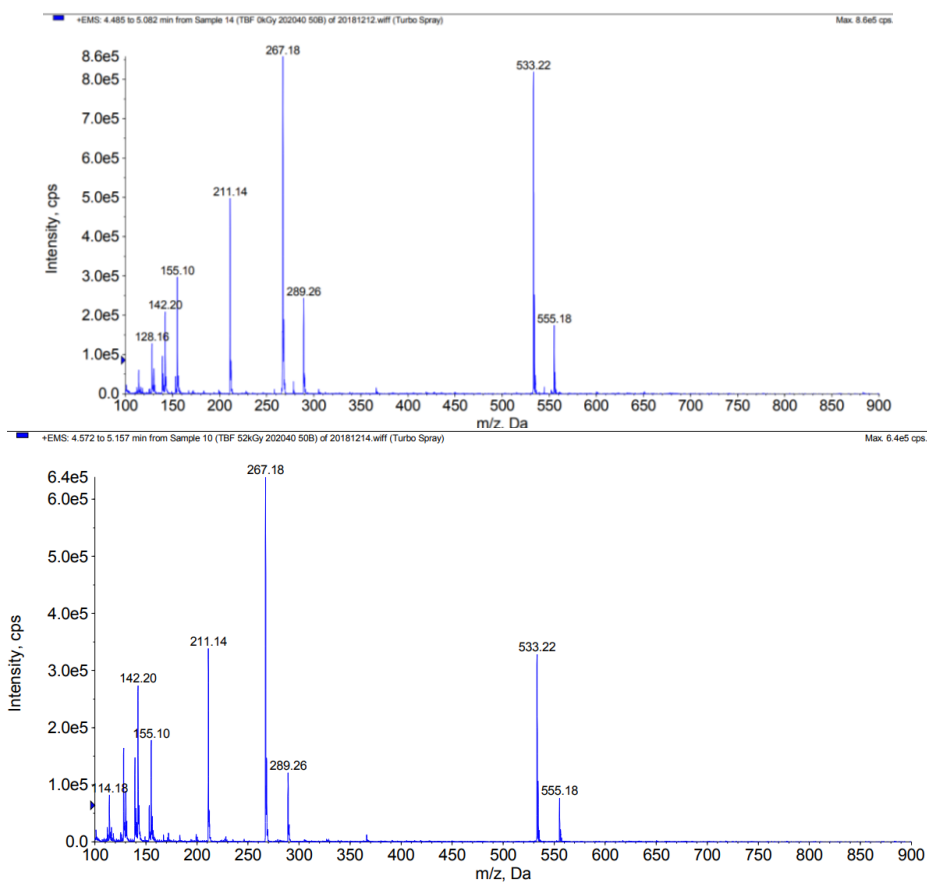
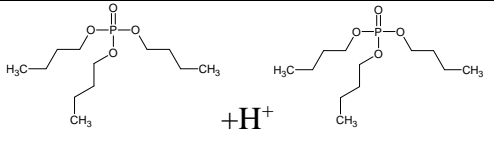
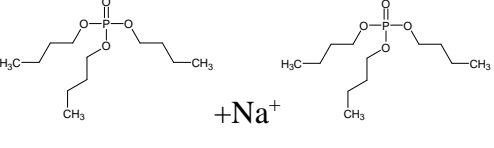
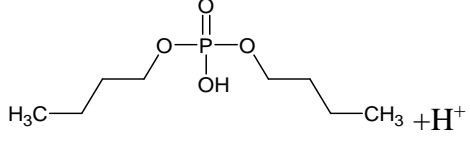
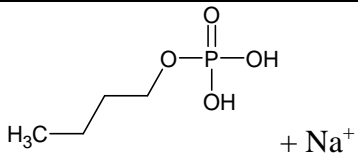


Рис.21. Масс-спектры, полученные для времени удерживания 4.5–5.0 минут для необлученного и облученного до 52кГр раствора ТБФ.

Таблица 5. Найденные по результатам ВЭЖХ-МС анализа продукты радиоллиза ТБФ.

Отношение m/z, Да	Соединение	Структурная формула
267.18	ТБФ+H ⁺	 <chem>CCCCOP(=O)(O)OCCCC</chem> + H ⁺
289.26	ТБФ+Na ⁺	 <chem>CCCCOP(=O)([O-])OCCCC</chem> + Na ⁺

533.22	2ТБФ+H ⁺	
555.18	2ТБФ+Na ⁺	
211.14	ДБФ+H ⁺ (дибутилфосфорная вислота)	
155.10	МБФ+H ⁺ (монобутилфосфорная кислота)	
<142.20	Сигналы растворителя	-

Хроматограммы, полученные для необлученного раствора Д2ЭГФК и облученного до 52кГр представлены на Рис.22. При увеличении поглощенной дозы на хроматограммах растет интенсивность сигнала, соответствующего времени удерживания 1.5–2.0 мин, который соответствует радиолузу растворителя. Кроме того, наблюдается появление сигналов с временами удерживания 8,09, 11,41 и 12,5 минут.

Масс-спектры основного пика (время удерживания 10,24 мин) показан на Рис.23 для необлученного образца и раствора, облученного до 52кГр. Важно отметить, что не наблюдается образования новых соединений с таким же временем удерживания, качественный состав масс-спектров одинаков. Сигналу, с отношением массы к заряду равному 321,7, соответствует молекула Д2ЭГФК (в составе протонированного комплекса), а $m/z=643,98$ для протонированного димера ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

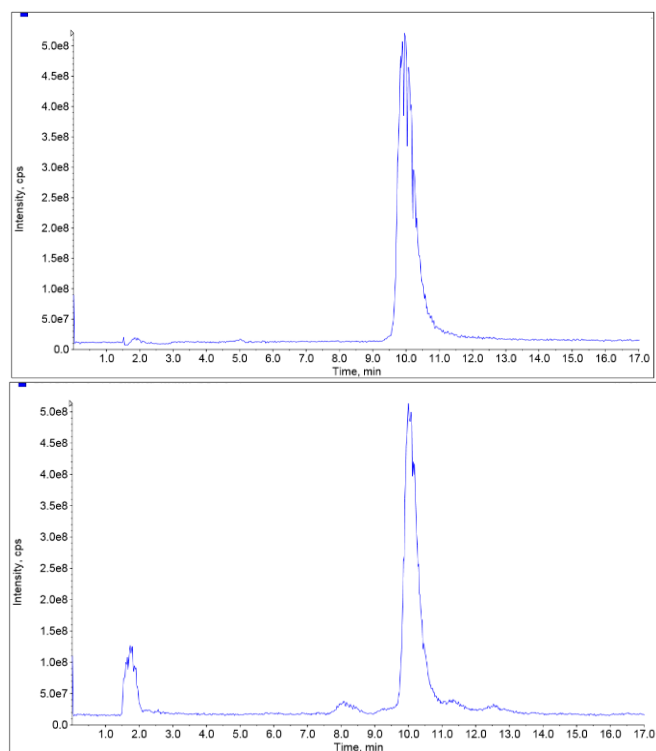


Рис.22. Хроматограммы, полученные для необлученного и облученного до 52кГр растворов Д2ЭГФК.

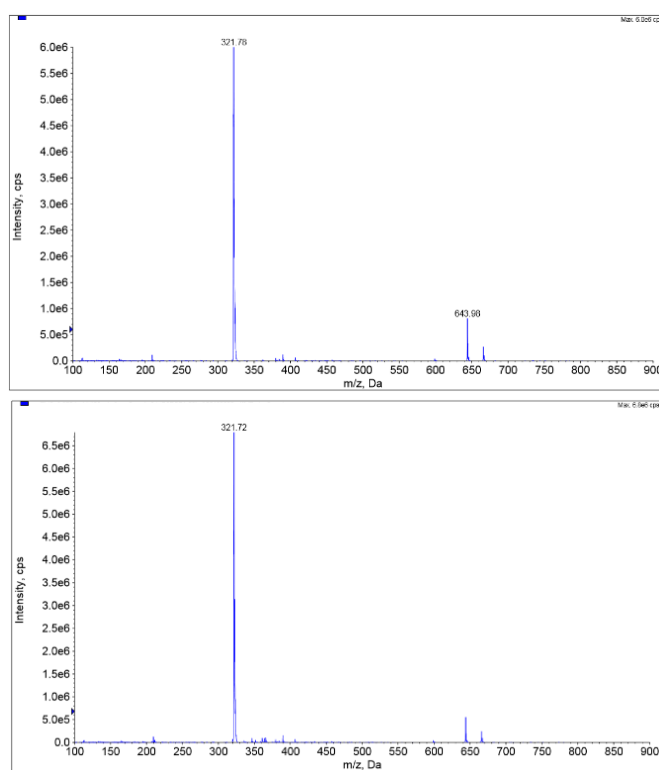


Рис.23. Масс-спектры, полученные для времени удерживания 10,0–10,4 мин для необлученного и облученного до 52кГр растворов Д2ЭГФК.

Рассмотрим масс-спектры фракций с временами удерживания 8,09, 11,41 и 12,51 мин (Рис.24, 25 и 26). По данным МС-анализа, состав фракций качественно совпадает, однако наблюдается различное соотношение между интенсивностями сигналов. Сигнал с отношением массы к заряду равным 321,78 соответствует протонированной молекуле Д2ЭГФК, $m/z=209,4$ относится к моно-(2-этилгексил) фосфорной кислоте, которая образуется при отрыве от исходной молекулы одной эфирной группы. Сигнал $m/z=335,76$ соответствует молекуле, образованной путем присоединения метильной группы CH_3 - к Д2ЭГФК. Положение замещения водорода на метильную группу определить с использованием данного подхода невозможно, однако высокая интенсивность этого сигнала свидетельствует о высокой реакционной способности атомов углерода в молекуле Д2ЭГФК. Соединения, соответствующие $m/z=113,10$ и $164,28$ наблюдаются во всех образцах в малой интенсивности, возможно, относятся к примесным соединениям.

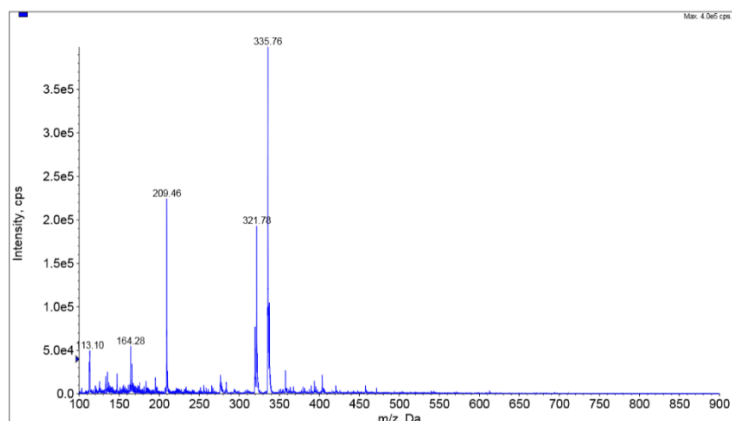


Рис.24. Масс-спектр образца Д2ЭГФК-52кГр для времени удерживания 8,09 мин.

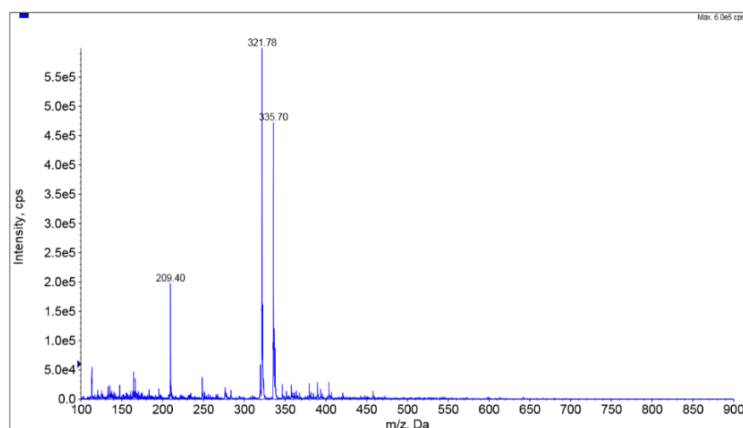


Рис.25. Масс-спектр образца Д2ЭГФК-50кГр для времени удерживания 11,41 мин.

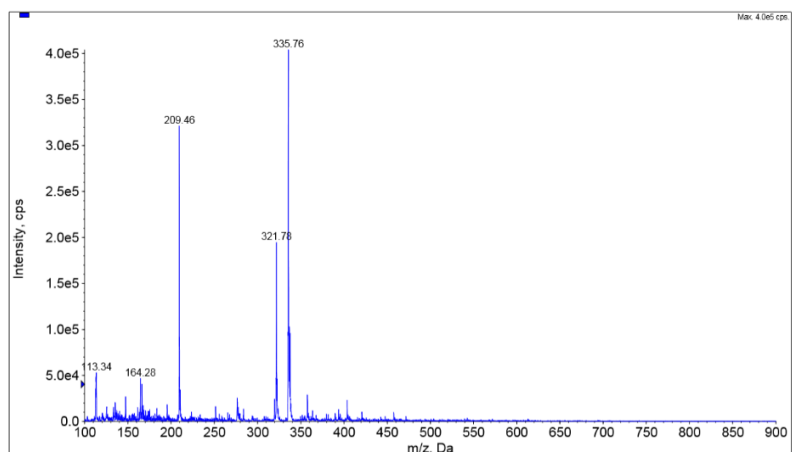


Рис.26. Масс-спектр образца Д2ЭГФК-50кГр для времени удерживания 12,51 мин.

Хроматограммы, полученные для необлученного и облученного до 25кГр растворов ТОФО показаны на Рис.27.

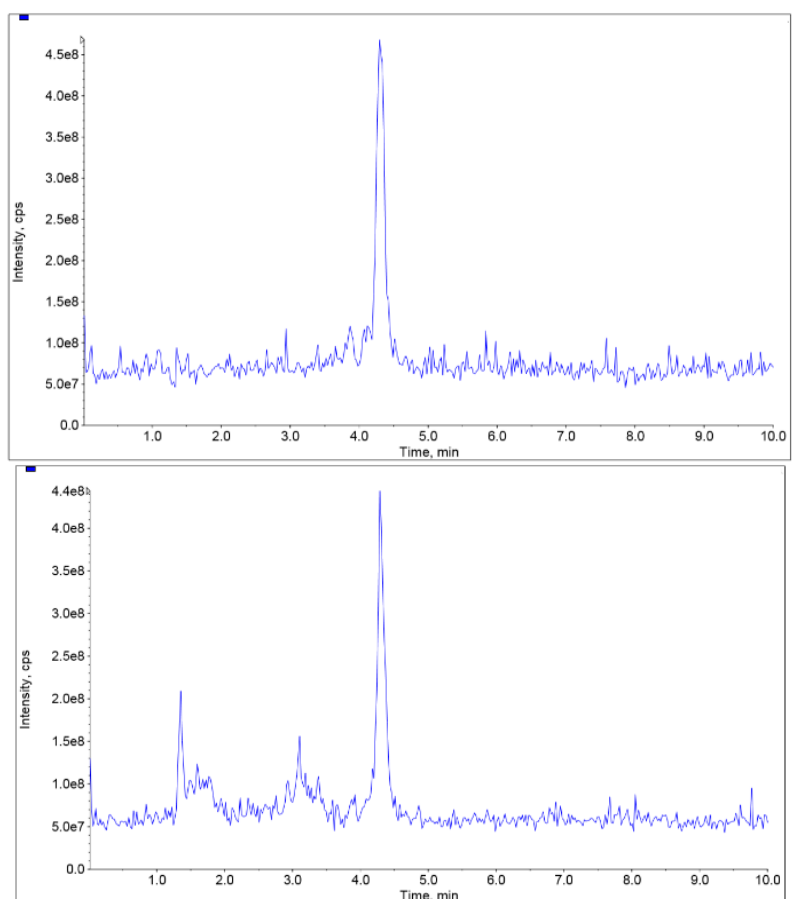


Рис.27. Хроматограммы, полученные для необлученного и облученного до 25кГр растворов ТОФО

При накоплении поглощенной дозы интенсивность основного пика падает незначительно, при этом формируются пики, соответствующие радиолизу растворителя (1.5 мин) и еще один сигнал с временем удерживания 3.1 мин.

Масс-спектр основного сигнала с временем удерживания 4.3 мин для облученного до 52кГр раствора ТОФО представлен на Рис.28. Качественный состав при этом не отличается от фракции необлученного образца с тем же временем удерживания, изменения наблюдаются только в интенсивностях сигналов. Основными продуктами, легко поддающимися идентификации, являются протонированная молекула ТОФО ($m/z=387.4$), комплекс ТОФО с катионом натрия ($m/z=409.3$), комплексный аддукт, состоящий из двух молекул ТОФО и катиона водорода ($m/z=773.6$) и аналогичный аддукт, но с катионом натрия ($m/z=795.4$). Идентификацию продуктов, имеющих время удерживания 3.0 мин не удалось провести, однако их состав совпадает качественно с продуктами с временем удерживания 1.5 мин.

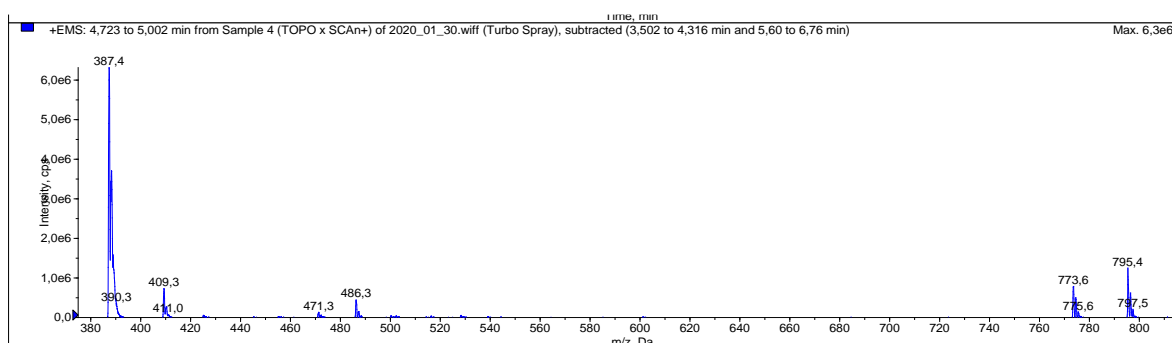


Рис.28. Масс-спектр образца ТОФО-52кГр для времени удерживания 4.3 мин.

Хроматограммы для необлученного и облученного до 25кГр растворов ФО-1 представлены на Рис.29. При облучении раствора сильно растет пик, соответствующий радиолизу растворителя, однако в масс-спектре основного пика с временем удерживания 3.9 минут наблюдаются только сигналы, соответствующие исходному протонированному лиганду.

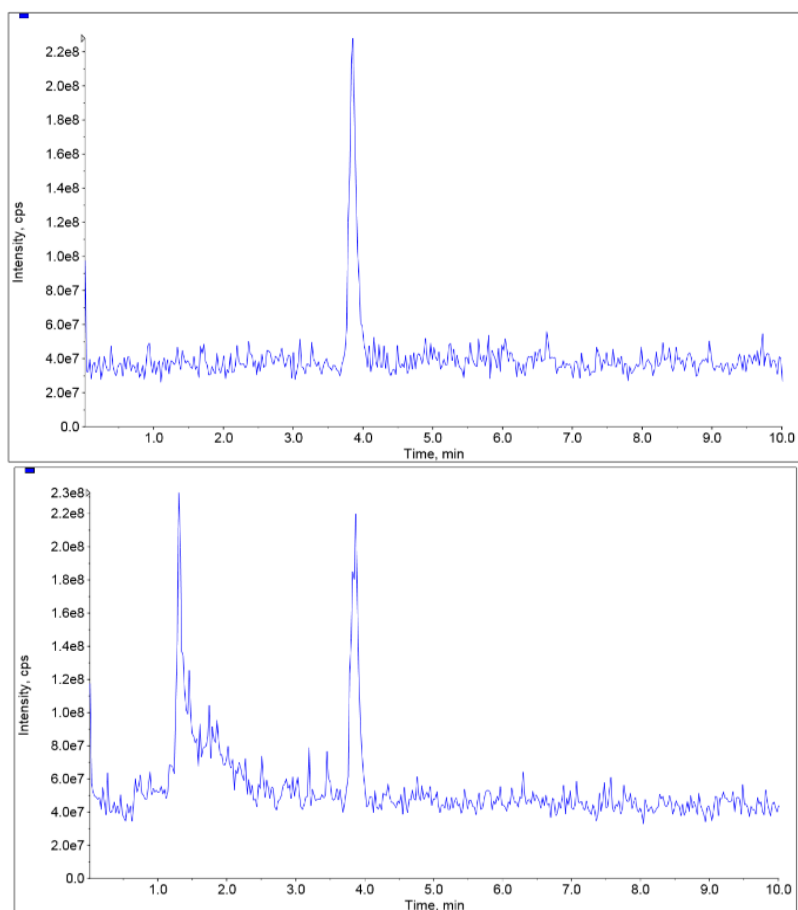


Рис.29. Хроматограммы, полученные для необлученного и облученного до 25кГр растворов ФО-1

Хроматограммы для необлученного и облученного до 53кГр растворов ДОТА показаны на Рис.30. Основной пик, характеризующийся временем удерживания 2 мин значительно уменьшается по интенсивности. На Рис.31 представлены масс-спектры данной фракции для необлученного и облученного образцов.

Основными соединениями, имеющими время удерживания 2 мин являются протонированная молекула ДОТА ($m/z=405,2$) и дважды протонированная молекула ДОТА ($m/z = 203,1$). При этом для облученного образца наблюдается повышения сигналов шума в области $m/z=100-180$, однако данные сигналы плохо поддаются идентификации.

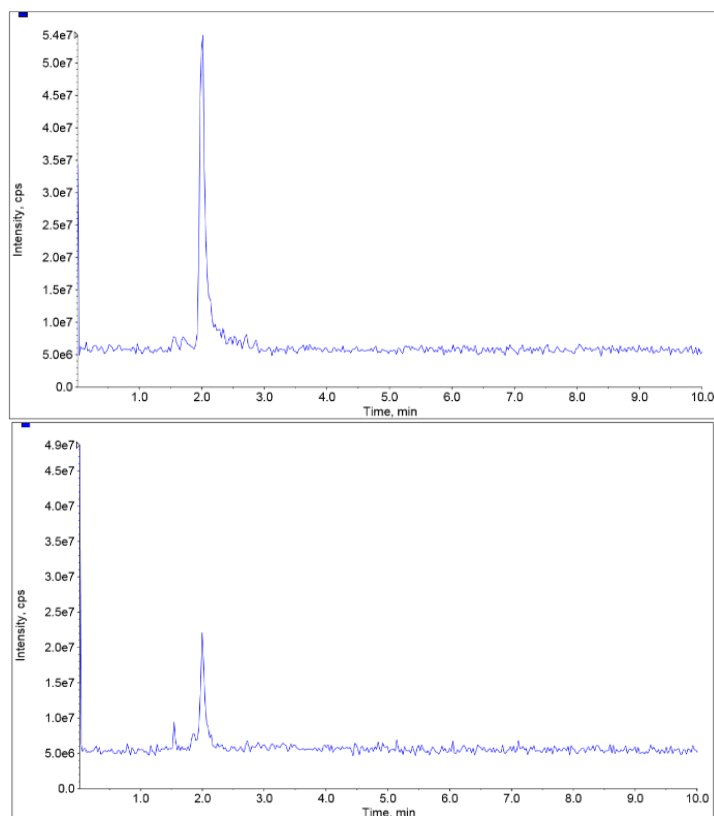


Рис.30. Хроматограммы для необлученного и облученного до 53кГр растворов ДОТА.

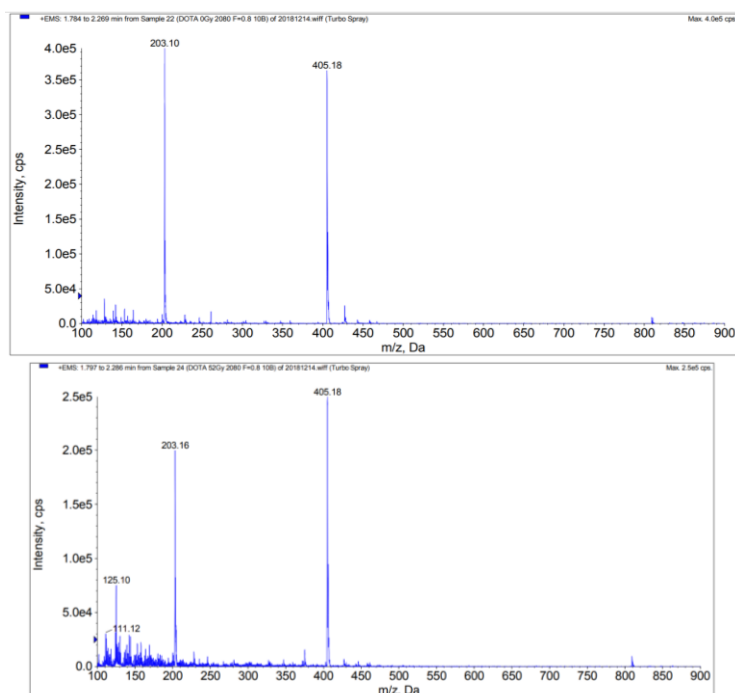


Рис.31. Масс-спектры для времени удерживания 12,51 мин для необлученного и облученного до 52кГр образца ДОТА.

Хроматограммы, полученные для облученного раствора ЭДТА представляют собой шумные данные, в масс-спектрах которых можно идентифицировать

исходное соединение, но продукты радиолиза, которые по всей видимости представляют собой соединения с малым значением m/z расшифровке и идентификации не поддаются.

В дополнение к данным, полученным нами экспериментально, из рецензируемой литературы была взята информация о радиолизе и продуктах радиолиза хорошо изученных ранее лигандов ТОДГА, МеТОДГА, Ме₂ТОДГА, ТЭДГА, ТМДГА, ТЕДГА, МеТЕДГА и Ме₂ТЕДГА [120][174][175] в схожих условиях.

4.2. Теоретическое моделирование радиолиза

Начальным этапом теоретического анализа продуктов радиолиза и радиолитической устойчивости молекул было построение радикальной функции Фукуи и определение с ее помощью наиболее реакционноспособных участков в молекулах лигандов. Также для более детальной локализации реакционных сайтов по связям были использованы порядки связей, рассчитанных по Майеру, при этом слабыми считали С-С связи, для которых порядок связи менее 0,9. Расчет данных электронных свойств осуществлялся для оптимизированной геометрии молекулы. В качестве исследуемых соединений брали и вышеописанные облученные соединения, и молекулы, для которых данные по радиолизу представлены в литературе.

Для молекулы ТОДГА порядки связей, полученные на основе квантово-механических расчетов, показывают, что наиболее слабыми связями в молекуле являются связи С-О и N-С, в результате чего можно ожидать разрыв молекулы по эфирной связи и отрыв октильного фрагмента (Рис.32-а). Схожие продукты радиолиза были найдены авторами в работе [32] при облучении раствора ТОДГА до 1000кГр поглощенной дозы (Рис.32-б).

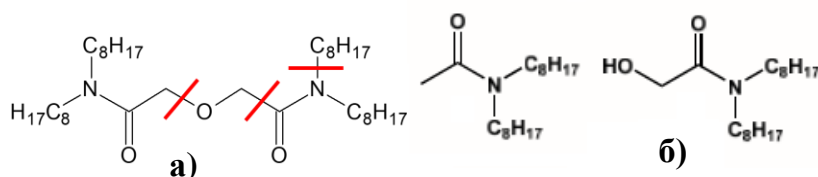


Рис.32. а) Наиболее слабые связи в молекуле ТОДГА, показаны красным, б) основные продукты радиолиза ТОДГА.

Аналогичный анализ выполнен для метилированного варианта молекулы ТОДГА (Me2ТОДГА, Рис.33-а), однако литературные данные по продуктам радиолиза данного лиганда не подтверждают результаты теоретического моделирования (Рис.33-б).

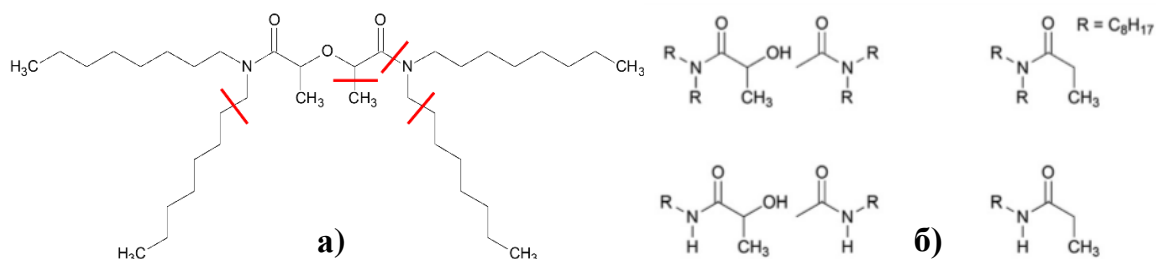


Рис.33. а) Наиболее слабые связи в молекуле Me₂ТОДГА, показаны красным, б) основные продукты радиолиза Me₂ТОДГА.

Такой же подход был применен для анализа радиолитической устойчивости молекулы тетра-2-этилгексилдигликольамида (ТЭГДГА, Рис.34-а). Наиболее слабой связью в структуре по результатам расчетов является связь между карбонильным и эфирным атомами углерода. Разрыв данной связи подтверждается литературными данными (Рис.34-б).

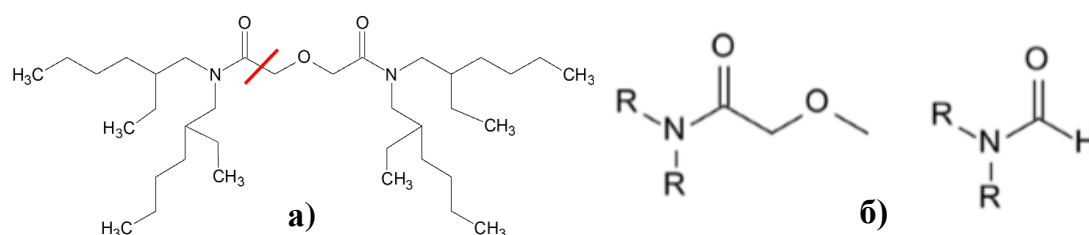


Рис.34. а) Наиболее слабые связи в молекуле ТЭГДГА, показаны красным, б) основные продукты радиолиза ТЭГДГА.

Поверхности, построенные для рассмотренных лигандов на основе рассчитанной радикальной функции Фукуи, показаны на Рис.35. Можно сделать вывод, что в молекулах дигликольамидов центрами, которые наиболее подвержены атаке радикальных частиц, являются атомы азота, карбонильные группы и эфирные связи.

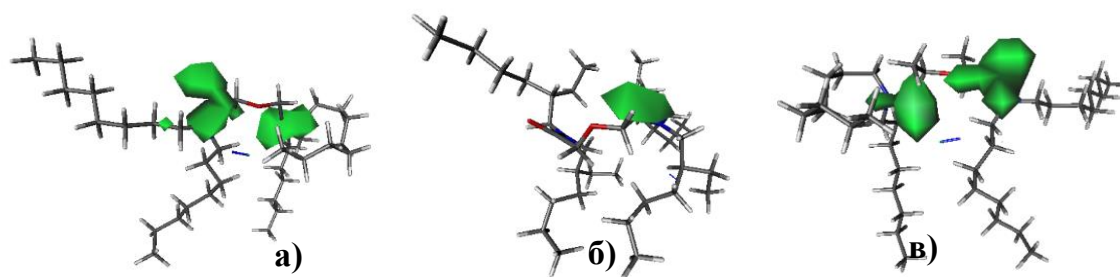


Рис.35. Поверхности радикальной функции Фукуи для экстрагентов: а) ТОДГА, б) ТЭГДГА, в) Ме2ТОДГА.

Аналогичный анализ был выполнен для молекулы трибутилфосфата (Рис.36-а). На основе рассчитанных порядков связи можно предположить отрыв одной, двух или трех бутильных групп, что подтверждается литературными данными и полученными в данной работе результатами эксперимента по внешнему гамма-облучению. Однако небольшое значение электронной плотности наблюдается так же для одной из углеродных связей внутри бутильного фрагмента, продукты такого разрыва не наблюдаются среди экспериментальных данных. Наибольшие значения радикальной функции Фукуи находятся в области гетероатомов – кислорода и фосфора (Рис.36-б).

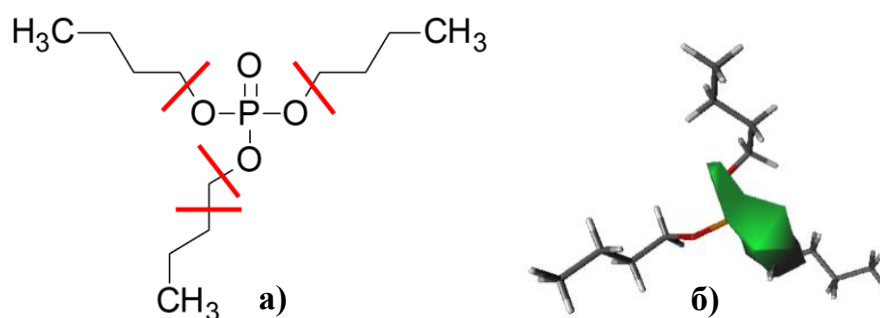


Рис.36. Полученные для молекулы ТБФ а) наиболее слабые связи, показаны красным, б) поверхность радикальной функции Фукуи.

Расчет порядков связи для молекулы ЭДТА позволяет предсказать разрыв связей между атомами углерода и азота, однако на основе радикальной функции Фукуи такой вывод однозначно сделать тяжело, так как ее поверхность сильно делокализована (Рис.37).

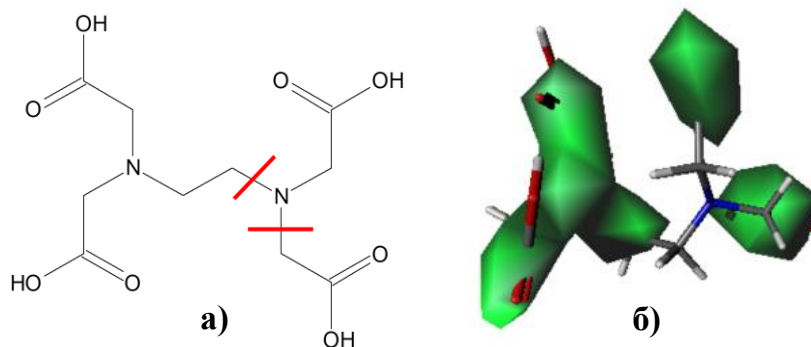


Рис.37. Полученные для молекулы ЭДТА а) наиболее слабые связи, показаны красным, б) поверхность радикальной функции Фукуи.

Такой же подход был применен к лиганду на основе 1,10-фенантролина BuClPhen. Для связей, выделенных на Рис.38, были получены порядки связи 0,82, 0,87 и 0,89, что свидетельствует о том, что данные связи являются самыми слабыми в молекуле, однако в продуктах радиолиза по данным ВЭЖХ-МС анализа не наблюдалось соединений, соответствующих отрыву гексильного фрагмента.

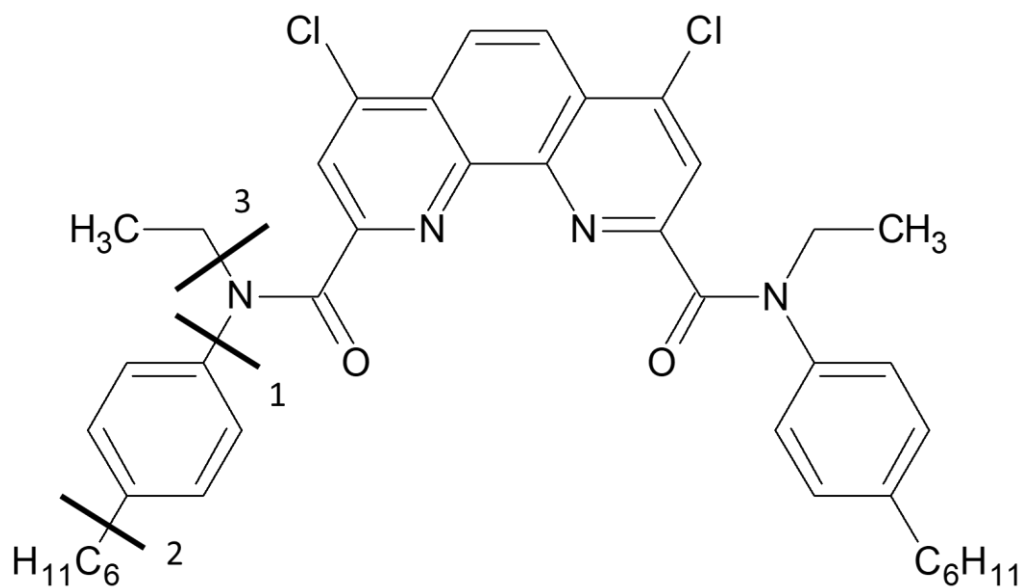


Рис.38. Наиболее слабые связи в лиганде BuClPhen.

На основе полученных выше результатов можно сделать вывод о том, что использованный подход (расчет порядков связей по Майеру и построение

поверхности радикальной функции Фукуи) в большинстве случаев позволяет определять основные продукты радиолиза.

Однако важно выделить несколько моментов: 1) построение поверхности функции Фукуи является наглядным только в случае трехмерной визуализации и не позволяет точно локализовать атомы, по которым будет направлена радикальная атака частиц; 2) не по всем рассчитанным слабым связям наблюдается экспериментальный разрыв молекул; 3) порядки связи и функция Фукуи дают разные значения для симметрически-идентичных фрагментов в молекулах.

Для локализации реакционных центров, наиболее подверженных атаке, было решено использовать в дальнейшем не функцию Фукуи, а индексы Фукуи. Они рассчитываются на основе зарядов на атомах, которые локализуются с помощью выбранного метода анализа заселенности, в данной работе использовали естественный анализ заселенности. Кроме того, от исследования радикальной атаки решили перейти к использованию конденсированного двойного дескриптора (CDD), который позволяет отойти от рассмотрения природы каждой отдельной частицы (является ли атакующая частица по своей природе радикалом, ионом, ион-радикалом, электрофилом, нуклеофилом и так далее) к единому дескриптору, подходящему для всех типов частиц. Чем больше абсолютное значение CDD, тем больше реакционная способность данного атома, а знак двойного дескриптора показывает тип атакующей частицы. Величины двойного дескриптора рассчитывали для всех не водородных атомов в молекуле.

Что касается указанных выше п.2) и п.3), то такие ошибки могут быть связаны с тем, что расчеты ведутся только для одной конформации, которая в большинстве случаев несимметрична. Несмотря на то, что данная конформация является наиболее энергетически выгодной (она находилась по результатам оптимизации геометрии), в растворах молекула подвижна и существует в различных конформациях. Так как для определения всех возможных конформаций молекулы в растворе требуется построение полной поверхности потенциальной энергии, анализ локальных и абсолютных минимумов и высот энергетических барьеров, такая работа представляет из себя отдельное большое исследование и практически невозможна в разумное время для десятка молекул в различных растворителях. Поэтому, чтобы учесть влияние конформационной подвижности

молекулы в растворе на значение индексов реакционной способности, для каждой молекулы был сгенерирован набор конформаций.

Расчет электронных свойств каждой конформации требует определенных затрат вычислительных мощностей, поэтому количество конформаций для каждой молекулы с одной стороны не должно быть слишком большим, чтобы было возможно посчитать их за разумное время, с другой стороны, конформаций не должно быть слишком мало, чтобы можно было рассмотреть максимальное количество различных случаев. Чтобы определить оптимальное количество необходимых конформаций, для ряда молекул были сгенерировали наборы из 500 конформаций и исследовано изменение максимального значения среднеквадратичного отклонения (СКО) координат атомов в зависимости от числа конформаций. Результаты показаны на Рис.39. Важно отметить, что при увеличении числа конформаций графики зависимостей практически перестают меняться и значение максимальной величины СКО выходит на плато. Для большинства рассмотренных молекул это достигается при рассмотрении сотни случайно сгенерированных конформаций.

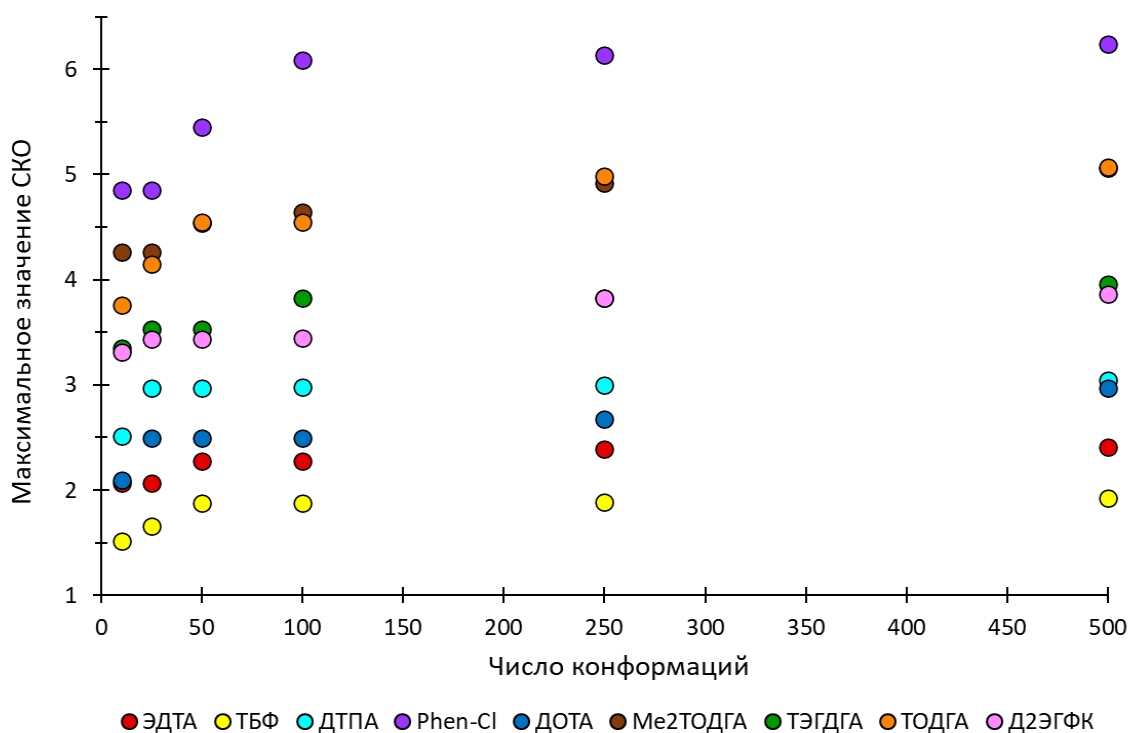


Рис.39. Зависимость СКО координат атомов от числа конформаций для ряда молекул.

Таким образом для каждой из рассматриваемых далее молекул были сгенерированы по сто конформаций, для каждой конформации проведен расчет электронных свойств нейтральной системы, а также для системы с зарядами +1 и -1. Полученное распределение электронной плотности было разделено между атомами с помощью естественного анализа заселенности и определены заряды каждого атома в структуре. Далее, на основе посчитанных зарядов, было рассчитано значение CDD для каждого атома в молекуле, полученное значение было усреднено для всех конформаций. Полученный дескриптор назвали $CDD_{\text{конф}}$.

В качестве примера важности учета влияния конформаций на полученные значения двойного дескриптора рассмотрим молекулу три-н-бутилфосфата. Сравним полученные значения двойного дескриптора для оптимизированной геометрии молекулы ($CDD_{\text{опт}}$) и величины дескриптора, полученные при усреднении значений, рассчитанных для ста конформаций ($CDD_{\text{конф}}$). Нумерация не водородных атомов в молекуле показана на Рис.40.

Так, наиболее значения двойного дескриптора (которые показывают наиболее реакционные центры в молекуле) не только не совпадают по абсолютному значению, полученному двумя подходами, но и максимальные значения принадлежат различным атомам (выделены жирным шрифтом в Табл.6). Для оптимизированной структуры такими центрами являются фосфорильный атом кислорода, два из трех эфирных кислородных атомов, а также три углеродных атома, находящихся в различных положениях. В случае 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 по 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, чтобы привести к разрыву эфирных связей.

Таким образом явно выделяется преимущество учета существования различных конформаций молекул в растворе.

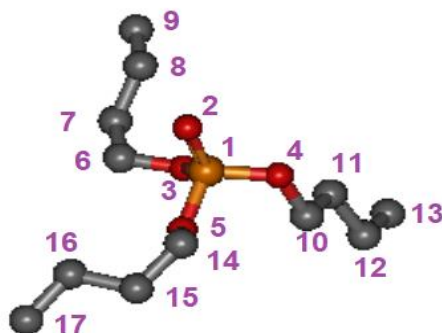


Рис.40. Нумерация неводородных атомов в молекуле ТБФ.

Таблица 6. Полученные значения двойного дескриптора для молекулы ТБФ.

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	0,195	
CDD _{конф}	0,077	0,042	0,031	0,029	0,080	0,049	0,038	0,027	

Другим примером необходимости учета конформационной ошибки может служить работа [123], в которой расчет порядков связи не позволил объяснить наблюдаемые в статье экспериментальные результаты по увеличению стабильности водорастворимых дигликольамидов при их метилировании. Структурные формулы молекул ТМДГА, ТЕДГА, МеТЕДГА и Ме₂ТЕДГА с обозначение номеров всех не водородных атомов показаны на Рис.41.

Можно заметить, что правильнее с точки зрения определения реального распределения заряда в молекуле в растворе рассматривать не просто среднее значение CDD атома по всем конформациям, а делать это с учетом вероятности возникновения данной конформации в растворе. Поэтому были выбраны 20 конформаций для каждой молекулы следующим образом. Исходно было сгенерировано 200 конформаций для каждой структуры, как описано в экспериментальной части работы. Далее энергия каждой молекулы с учетом энергии сольватации (растворителем является вода) была вычислена с помощью

ХТВ GFN2-хТВ analytical linearized Poisson-Boltzmann (ALPB) [176]. Затем выбрали конформацию с минимумом энергии, а после этого выбрали другие 19 конформаций с энергией превышающей минимальную не более чем на 20 ккал/моль (чтобы выбрать только те конформации, которые термодинамически могут существовать в растворе [72]) и с максимальными значениями среднеквадратичного отклонения для координат атомов (чтобы покрыть поверхность потенциальной энергии максимально широко).

Аналогично предыдущим подходам для расчета CDD были рассчитаны электронные структуры каждой конформации с зарядами -1, 0, +1. Значения порядков связи по Майеру (MBO) и с помощью естественного анализа заселенности (NBO) и значения CDD были усреднены для каждой молекулы по всем конформациям с учетом вероятности существования этой конформации в растворе. Эта вероятность была рассчитана 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.

Полученные значения порядков связи MBO и NBO, рассчитанные для оптимизированной конформации молекулы (опт) и с учетом конформационной поправки (конф) представлены в Табл.7.

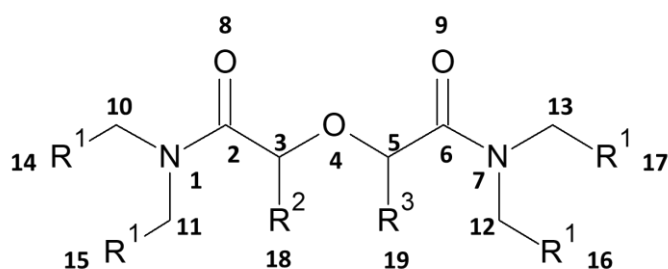


Рис.41. Структурные формулы молекул ТМДГА ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^{2,3} = \text{H}$), ТЕДГА ($R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^{2,3} = \text{H}$), МеТЕДГА ($R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) и Ме2ТЕДГА ($R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^{2,3} = \text{CH}_3$).

Таблица 7. Рассчитанные порядки связи для молекул водорастворимых ДГА для оптимизированных молекул и с учетом конформационной ошибки. Жирным шрифтом отмечены наименее устойчивые связи в молекулах по данным расчетов.

Молекула	N1- C2	N1- C10	N1- C11	C2- C3	C2- O8	C3- O4	O4- C5	C5- C6	C6- N7
ТМДГА_опт_МВО	1.12	0.86	0.86	1.05	1.35	0.56	0.84	0.85	1.21
ТМДГА_конф_МВО	1.20	0.93	0.93	0.92	1.96	0.95	0.95	0.93	1.20
ТМДГА_опт_НВО	1.21	0.98	0.98	0.95	1.65	0.92	0.97	0.94	1.20
ТМДГА_конф_НВО	1.16	0.98	0.98	0.98	1.67	0.95	0.95	0.98	1.15
ТЕДГА_опт_МВО	1.01	1.00	0.95	0.89	1.35	0.49	0.75	0.79	1.11
ТЕДГА_конф_МВО	1.19	0.93	0.90	0.94	1.96	1.03	1.03	0.94	1.19
ТЕДГА_опт_НВО	1.22	0.96	0.97	0.95	1.64	0.92	0.97	0.94	1.21
ТЕДГА_конф_НВО	1.13	0.97	0.96	0.97	1.67	0.96	0.96	0.97	1.13
МеТЕДГА_опт_МВО	0.97	1.01	0.96	0.90	1.37	0.45	0.62	0.84	1.10
МеТЕДГА_конф_МВО	1.18	0.91	0.92	0.92	1.96	0.95	1.01	0.93	1.20
МеТЕДГА_опт_НВО	1.22	0.96	0.96	0.95	1.64	0.93	0.95	0.97	1.28
МеТЕДГА_конф_НВО	1.14	0.97	0.97	0.96	1.68	0.94	0.96	0.98	1.15
Ме2ТЕДГА_опт_МВО	0.94	0.91	1.04	0.27	1.53	0.23	0.58	0.65	1.13
Ме2ТЕДГА_конф_МВО	1.19	0.91	0.91	0.93	1.92	1.00	0.91	0.94	1.17
Ме2ТЕДГА_опт_НВО	1.23	0.96	0.96	0.93	1.64	0.93	0.94	0.93	1.21
Ме2ТЕДГА_конф_НВО	1.14	0.97	0.97	0.95	1.68	0.94	0.93	0.96	1.12
Молекула	C6- O9	N7- C12	N7- C13	C3- C18	C5- C19	C10- C14	C11- C15	C12- C16	C13- C17
ТМДГА_опт_МВО	1.43	0.88	0.89	-	-	-	-	-	-
ТМДГА_конф_МВО	1.95	0.93	0.93	-	-	-	-	-	-
ТМДГА_опт_НВО	1.65	0.97	0.99	-	-	-	-	-	-
ТМДГА_конф_НВО	1.68	0.98	0.99	-	-	-	-	-	-
ТЕДГА_опт_МВО	1.43	0.99	0.93	-	-	0.65	0.62	0.62	0.62
ТЕДГА_конф_МВО	1.95	0.90	0.93	-	-	0.93	0.93	0.93	0.93
ТЕДГА_опт_НВО	1.64	0.95	0.97	-	-	1.02	1.02	1.02	1.02
ТЕДГА_конф_НВО	1.67	0.96	0.97	-	-	1.01	1.02	1.02	1.01
МеТЕДГА_опт_МВО	1.32	1.01	0.97	0.21	-	0.65	0.58	0.60	0.59
МеТЕДГА_конф_МВО	1.94	0.91	0.91	0.93	-	0.93	0.93	0.93	0.93

MeTEДГА_опт_NBO	1.64	0.97	0.95	0.92	-	1.02	1.02	1.02	1.02
MeTEДГА_конф_NBO	1.68	0.97	0.97	1.01	-	1.03	1.02	1.02	1.02
Me2TEДГА_опт_MBO	1.20	0.88	1.00	0.19	0.31	0.54	0.66	0.44	0.59
Me2TEДГА_конф_MBO	1.96	0.92	0.93	0.89	0.90	0.93	0.93	0.93	0.92
Me2TEДГА_опт_NBO	1.63	0.95	0.96	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02
Me2TEДГА_конф_NBO	1.70	0.97	0.97	1.00	1.00	1.02	1.02	1.02	1.02

Используя представленные данные, важно отметить, что при расчете порядков связи только для оптимизированной конформации, большая ошибка получается не только для абсолютного значения порядка связей, но и самые непрочные связи определяются неверно. Такой вывод можно сделать, если обратить внимание на тот факт, что в случае *опт*-подхода очень слабыми являются связи между метильными группами и основным каркасом дигликольамида (C3-C18, C5-C19), однако в экспериментах при анализе продуктов радиолиза не наблюдали соединений, полученных путем отрыва метильных групп. Кроме того, ставится вопрос о разумности использовании порядков связи, которые имеют значения менее 0.7, так как такие низкие значения должны свидетельствовать об отсутствии ковалентной связи между атомами.

Важность конформационной ошибки впервые показана в данной работе, до этого в литературе встречались исключительно исследования, в которых использовали локальную реакционную способность и производили расчет зарядов (и вытекающих из них дескрипторов реакционной способности) только для оптимизированной геометрии молекулы.

Известно, что одним из путей деградации при радиолизе дигликольамидов является разрыв эфирной связи. Для объяснения повышения устойчивости этих связей был использован следующий подход. Кроме расчета двойного дескриптора, также была оценена стерическая доступность каждого атома с помощью метода оценки поверхности, доступной для растворителя, при этом в качестве наименьшей возможной частицей растворителя для всех атомов в наборе молекул использовали протон. В данной работе был введен параметр стерической доступности $SASA_k$, который равен отношению площади поверхности каждого атома, включенной в доступную для атакующих частиц поверхность, к площади поверхности

соответствующего атома. Таким образом получается доля поверхности атома, доступная для атаки. Полученное значение для каждого атома в молекуле умножали на соответствующее значение конденсированного двойного дескриптора. Такой подход был применен ко всем конформациям, сгенерированным для молекул дигликольамидов. Полученные значения представлены в Табл.8.

Во-первых, вычисленные значения $CDD \times SASA_k$ для атома C3 в молекуле MeTEДГА и положений C3 и C5 в структуре Me2TEДГА были равны нулю. Этот факт означает, что данные молекулярные участки стерически недоступны для атакующей частицы. Таким образом, метилирование ДГА приводило к защите эфирных связей, и, следовательно, повышалась стабильность молекул в ряду TEДГА < MeTEДГА < Me2TEДГА.

Кроме того, значения $CDD \times SASA_k$ уменьшаются для атомов C2 и C6. Атака этих участков приводит к разрыву связей между атомами азота и карбонильного углерода в структуре. Чем меньше значение $CDD \times SASA_k$, тем меньше реакционная способность этого атома. Так как продукты разрыва связей N1-C2 и C6-N7 были представлены в экспериментальных данных радиолитической деградации молекул, уменьшение значений для C2 и C6 $CDD \times SASA_k$ в ряду TMДГА, TEДГА, MeTEДГА, Me2TEДГА подтверждает увеличение радиационной стабильности соединений в этом ряду.

Таблица 8. Значения $CDD \times SASA_k \times 10^3$ для атомов в молекула TЭДГА, MeTЭДГА и Me2TЭДГА.

Атом	N1	C2	C3	O4	C5	C6	N7	O8	O9	C10
TMДГА	-1.56	4.97	0.59	0.41	0.50	5.07	-1.53	-7.83	-7.64	0.99
TEДГА	-0.008	1.66	-0.06	0.01	-0.05	1.81	-0.001	-6.39	-6.45	0.20
MeTEДГА	-0.31	1.14	0	8.1	-0.006	0.79	-0.02	-1.26	-8.46	0.15
Me2TEДГА	-0.01	0.25	0	3.1	0	0.27	-0.45	-1.45	-5.58	0.16
Атом	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	
TMДГА	1.09	1.00	1.12	-	-	-	-	-	-	
TEДГА	0.11	0.01	0.24	0.18	-0.03	-0.03	0.17	-	-	
MeTEДГА	0.25	0.16	0.19	0.16	-0.04	-0.06	0.14	0.07	-	

Me2TEДГА	0.23	0.29	0.32	0.01	-0.04	-0.15	0.34	0.18	0.32	
-----------------	------	------	------	------	-------	-------	------	------	------	--

Таким образом показано, что расчет двойного дескриптора с учетом стерической доступности атомов для атакующих частиц и усреднение полученных результатов для каждого атома по всем конформациям позволяет точнее смоделировать электронные свойства соединений.

Поэтому далее для каждой из облученных в данной работе молекул было сгенерировано 100 конформаций, для каждой конформации для каждого атома были посчитаны двойной дескриптор и фактор стерической доступности, затем их произведение было усреднено по всем конформациям. Полученное распределение было оценено с использованием квантиля 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 (Рис.42).

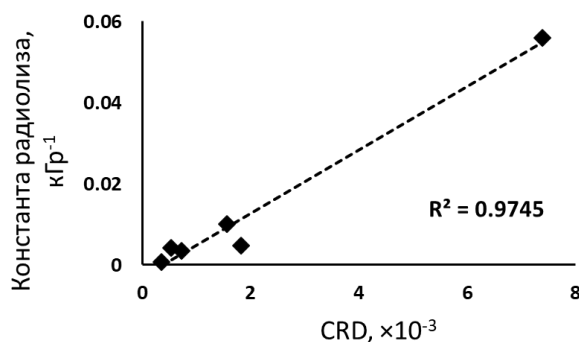


Рис.42. Зависимость константы радиолиза от CRD для облученных в работе молекул.

Аналогичный анализ был проведен для водорастворимых молекул дигликольамидов, для них константы радиолиза были получены в одинаковых условиях в работе [175]. В данной работе были рассчитаны значения $CDD \times SASA_k$ для каждой конформации с помощью простого полуэмпирического расчета, реализованного в ХТВ. Полученные значения дескриптора CRD для молекул

ТМДГА, ТЕДГА, МеТЕДГА и Ме₂ТЕДГА линейно коррелируют с константами радиолиза, коэффициент детерминации R² составил 0,82 (Рис.43).

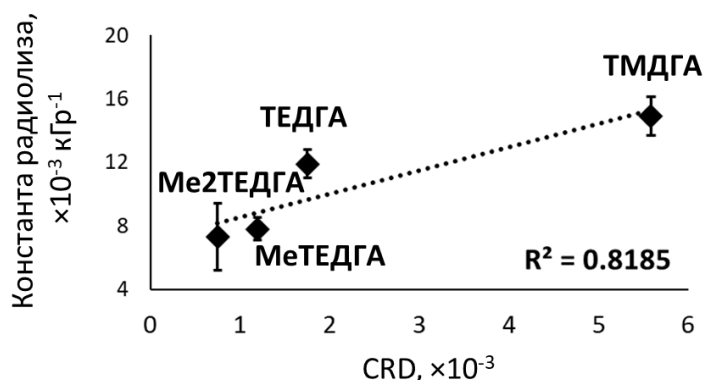


Рис.43. Зависимость константы радиолиза от CRD для молекул дигликольамидов.

Предложенный подход можно использовать и для анализа тех частиц, которые непосредственно образуются из заданного растворителя. Так, например, в данной работе теоретически был исследован радиолиз ацетилацетона. Из экспериментальных данных известно, что под действием гамма- и бета-излучения ацетилацетон претерпевает превращения, которые приводят к образованию большого количества метана, уксусной кислоты и тяжелых аддуктов присоединения по центральной связи.

На первом этапе была посчитана энергия Гиббса таутомерного перехода из дикетонной в енольную форму. Получено, что молекула ацетилацетона преимущественно находится в енольной форме (Рис.44).



Рис.44. Переход из дикетонной в енольную форму для молекулы ацетилацетона и энергия Гиббса данной реакции, для енольной формы также указана нумерация неводородных атомов.

Поэтому далее мы рассчитали значения CDD индексов для всех не водородных атомов в структуре (Табл.9). Оказалось, что наиболее реакционным центром в молекуле является именно центральный атом углерода (C4), что объясняет образование аддуктов через данный сайт в молекуле.

Таблица 9. Рассчитанные значения CDD для молекулы ацетилацетона, нумерация атомов показана на Рис.44.

Атом	C1	C2	O3	C4	C5	O6	C7
CDD	0,00	0,15	-0,08	-0,37	0,25	-0,02	-0,02

Расчет порядков связи показал, что наиболее слабыми являются С-С связи с крайними атомами углерода, чем и объясняется образование метана при радиолизе. На основе расчета энергий возможных продуктов радиолиза (Рис.П1), была найдена реакция, объясняющая механизм образования уксусной кислоты (Рис.45).



Рис.45 Реакция образования уксусной кислоты при радиолизе ацетилацетона

Таким образом, была разработана модели на основе локальной реакционной способности, позволяющая оценивать качественно и количественно радиолитическую устойчивость органических соединений, а также определять наиболее вероятные продукты радиолиза. Такой подход может быть применен как к анализу радиолиза лигандов в растворах, так и к чистым растворителям.

4.3. Исследование комплексов лигандов на основе 1,10-фенантролина

4.3.1. Обоснование подхода

Америций, кюрий и ряд лантаноидов имеют одинаковую стабильную степень окисления в растворах и близкие ионные радиусы, что затрудняет процесс разделения. Степень связывания данных металлов с лигандами основана на

небольших различиях в свойствах металлорганической связи. Эти различия базируются на списке гипотез, частично подтвержденных квантово-химическими расчетами: 1) значительная роль простых электростатических взаимодействий между ионом металла и частичными зарядами, конденсированными на гетероатомах лиганда, как для актинидов, так и для лантаноидов; 2) конформационная предварительная организация лигандов; 3) частично ковалентный характер образования связей для актиноидов. В то время как первые два момента определяют эффективность процессов экстракции и комплексообразования, последний обычно рассматривается как движущая сила селективности.

Электростатическое взаимодействие имеет вполне очевидную природу. Оценка энергии предорганизации является в основном вычислительной проблемой. Общая концепция частично ковалентного взаимодействия хорошо известна и связана со способностью перемещать электронную плотность в сторону образующейся химической связи, но его теоретическая и экспериментальная оценка имеют совершенно разные и спорные экспериментальные и теоретические способы.

В данной работе была использована комбинация экспериментальных и теоретических подходов для определения возможности тонкой настройки органических экстрагентов на электронном уровне путем изменения заместителей.

4.3.2. Выбор экстрагентов

На основе анализа литературы показано, что в настоящее время наиболее перспективными экстрагентами для разделения америция (III), кюрия (III) и лантаноидов (III) являются P,N,O-донорные лиганды на основе таких ароматических структур как пиридины, бипиридины и фенантролины.

Было показано, что для экстрагентов на основе пиридинов во многом именно энергия предорганизации определяет эффективность экстракции [72]. Экстрагенты на основе бипиридина хорошо изучены и показывают относительно высокие значения факторов разделения для модельной пары Am/Cm. Так, например, для лигандов, представленных на Рис.46, значения коэффициентов разделения составили 5, 3 и 10 соответственно. Для данных лигандов были посчитаны энергии

предорганизации с использованием ХТВ GFN2-хТВ, абсолютные значения найденных энергий показаны на Рис.46.

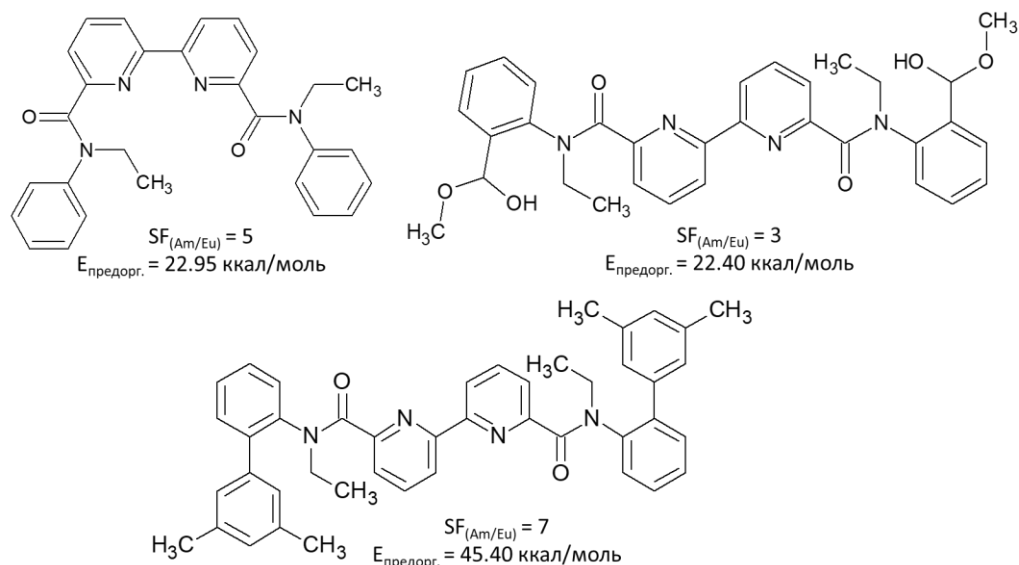


Рис.46. Структурные формулы исследованных лигандов на основе бипиридина, экспериментально полученные значения коэффициентов разделения Am/Eu и теоретически рассчитанные энергии предорганизации их комплексов.

Аналогичный подход был осуществлен и для ряда лигандов на основе фенантролина (лиганды PhenCl и BuClPhen, структурные формулы представлены в Табл.2). Для данных лигандов были посчитаны энергии предорганизации и энергия связывания с ионами европия и америция (Табл.10). При этом энергия предорганизации вносит существенно меньший вклад в общую энергию комплексообразования.

Таблица 10. Рассчитанная (в ккал/моль) энергия связи, энергия реорганизации и их сумма для комплексообразования La(III), Am(III) и Eu(III)

Лиганд	PhenCl			BuClPhen		
	$E_{связывания}$	$E_{предорганизации}$	$E_{общая}$	$E_{связывания}$	$E_{предорганизации}$	$E_{общая}$
Eu	261.5	8	253.5	273.7	11.2	262.5
Am	313.4	9.8	303.6	276.6	8.2	268.4

Для серии схожих с PhenCl лигандов, но с другими заместителями в положениях 4,7 (вместо атомов хлора – атомы водорода, циано-группа и бutoкси-группа), аналогично рассчитали энергию предорганизации с учетом влияния растворителя. Полученные значения никак не коррелируют с экспериментально установленными значениями коэффициентов эффективности ($D(A)=C(A)_{\text{в органической фазе}}/C(A)_{\text{в водной фазе}}$) и коэффициента селективности ($SF(A/B)=D(A)/D(B)$), значения приведены в табл.11. В связи с этим можно сделать вывод о том, что связывание экстрагентов на основе фенантролина в первую очередь определяется не энергией предорганизации, а более тонкими электронными эффектами и свойствами связи металл-экстрагент.

Таблица 11. Значения коэффициентов эффективности и селективности извлечения Am и Cm фенантролиновыми экстрагентами.

	PhenCl	PhenH	PhenOBu	PhenCN
D(Am)	10.9	1.8	1.1	0.06
D(Eu)	380	64	15	1.8
SF(Am/Eu)	34.9	35.6	13.6	30
$E_{\text{пред+сольват}}$	-7.79	-3.04	-4.47	2.67

Поэтому далее для изучения связи металл-лиганд был выбран ряд соединений на основе 1,10-фенантролина. Жесткий фенантролиновый каркас в структуре соединения позволил пренебречь большинством эффектов, вызванных подвижностью конформации и предварительной организацией лигандов, так как связывающие атомы азота в фенантролиновом скелете являются конформационно неподвижными, а заместители являются относительно небольшими.

Структурные формулы исследованных лигандов представлены в Табл.2. Экстрагенты можно разделить на две серии – серия L1, в которой заместителями в положениях 2 и 9 являются метильные группы, и серия L2, где в этих же положениях находятся амидные производные. Введение амидных группировок в фенантролиновый каркас приводит к появлению новых связывающих центров – карбонильных атомов кислорода. Внутри каждой серии лигандов присутствуют соединения с различными заместителями в положениях 4 и 7, ими являются атомы

водорода, хлора и группы CN. Общая структурная формула лигандов с пронумерованными положениями показана на Рис.47.

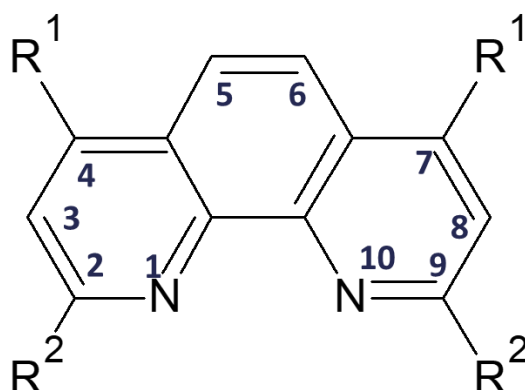


Рис.47. Нумерация положений в фенантролиновом каркасе

Для изучения связи металл-лиганд были синтезированы комплексы исследуемых экстрагентов с нитратом европия, европий был выбран в качестве центрального иона в виду, во-первых, наличия стабильных изотопов, что облегчает дальнейшее изучение систем различными методами, во-вторых, использования европия как аналога ряда лантаноидов является широкой практикой в экспериментальной радиохимии. Образование комплексных соединений подтверждали данными инфракрасной спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса и измерением температур разложения полученных соединений. Далее в тексте работы для наименования комплексного соединения будет использоваться дополнение -Eu к названию лиганда (например, L1-H-Eu).

Для всех комплексов, полученных в работе, были измерены спектрофотометрические константы связывания металл-лиганд, полученные значения с учетом погрешностей представлены в Табл.12.

Таблица 12. Спектрофотометрические константы связывания фенантролиновых 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

4.3.3. Подбор расчетного подхода для оптимизации геометрии

Чтобы проанализировать связь-металл в комплексах исследуемых лигандов, необходимо точно смоделировать электронные свойства комплексных систем. Однако для расчета электронных свойств важно корректно воспроизвести геометрию системы. Для того, чтобы упростить расчет, мы предварительно смоделировали комплексы с Vi^{3+} . Это было сделано в связи с тем, что для воспроизведения электронного строения катиона Vi^{3+} , необходимо учитывать вклад релятивизма, но не нужно использовать многодетерминантные подходы, в отличие от моделирования строения катиона Eu^{3+} , для которого необходимо использование обоих подходов. Однако ранее было показано [177], что уровень теории, позволяющий точно моделировать геометрию комплексных соединений с Vi^{3+} подходит и для воспроизведения геометрии комплексов с Eu^{3+} .

Поэтому сначала было выполнено моделирование комплексов трехвалентного катиона висмута с лигандами ВА3А и ВАТА, структурные формулы показаны на Рис.48. Данные экстрагенты являются перспективными экстрагентами для хелатирования висмута и последующего применения в радиофармацевтических препаратах.

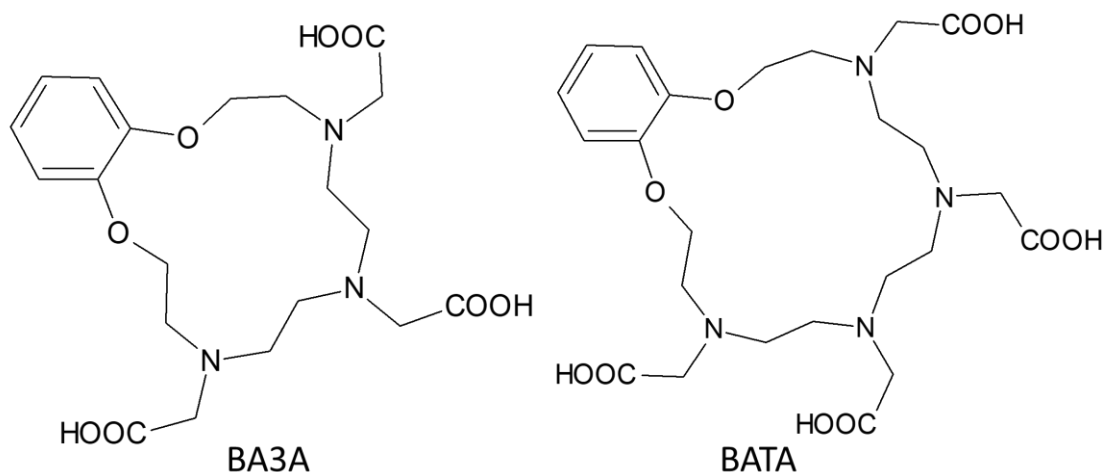


Рис.48. Структурные формулы лигандов ВА3А и ВАТА.

Полученное окружение висмута согласуется с данными EXAFS, легкие атомы С, N, О находятся на соответствующих расстояниях (Табл.П1). В целом, структура комплекса в кристаллической форме более компактна, чем рассчитанная в газообразной фазе.

Для комплекса ВАТАVi были установлены две конформации (Рис.49, Табл.П1). Что касается большего размера макроцикла, то катион инкапсулируется внутри полости в обеих геометриях. Это согласуется с ранее опубликованным комплексом висмута [178], где катион также был внедрен в полость и хелатирован тремя ацетатами с обеих сторон макроцикла.

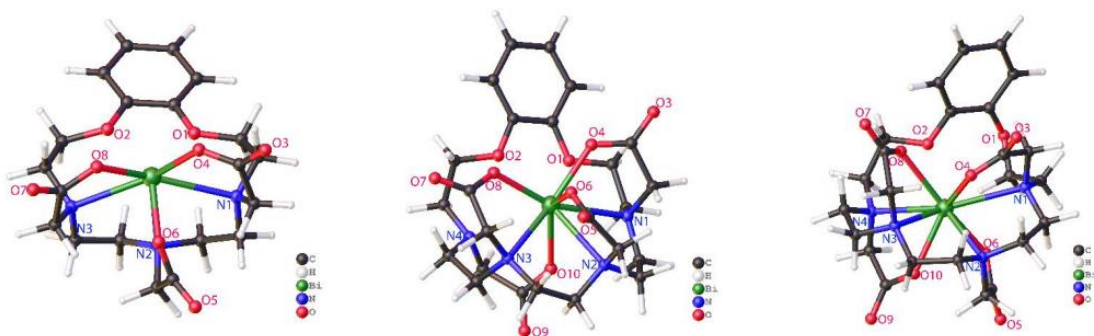


Рис.49. Найденные расчетные геометрии комплексов ВА3А-Vi (слева) и ВАТА-Vi (две конформации – в центре и справа).

Дополнительным подтверждением применимости выбранного для оптимизации молекул лигандов и комплексов теоретического подхода является соответствие оптимизированной структуры комплекса L2-CN-Eu данным EXAFS спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

4.3.4. Структура комплекса L2-CN

Комплекс лиганда L2-CN с нитратом европия был получен впервые, поэтому его геометрия была дополнительно исследована с помощью рентгеноструктурного анализа и анализа EXAFS.

Координационное окружение иона европия(III) (Рис.50) образовано двумя атомами азота ядра фенантролина (Eu-N 2,587(2) и 2,598(3) Å), двумя атомами кислорода амидных групп (Eu-O 2,465(3) и 2,360(3) Å) и шестью атомами кислорода трех нитратных анионов (Eu-O 2,473(3) – 2,615(3) Å) в качестве бидентатных лигандов, что делает его координационное число равным 10.

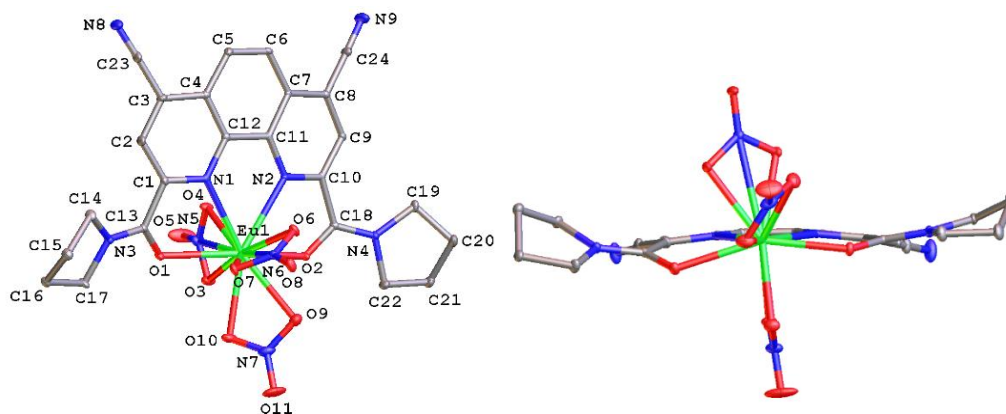


Рис.50. Структура комплекса L2-CN-Eu, найденная по результатам РСА, показанная без атомов водорода.

Хотя в составе комплекса L2-CN-Eu присутствует большой по размеру ароматический фенантролиновый лиганд, в его кристалле не происходит никаких взаимодействий с укладкой. Только слабые межмолекулярные взаимодействия принимают участие в упаковке молекулы комплекса в трехмерный каркас. Из них короткие контакты С-Н...О (С...О 3.153(5) А, СНО 144.7(2) А) между ядром фенантролина и одним из нитрат-анионов образуют бесконечные цепочки вдоль кристаллографической оси с (Рис.51).

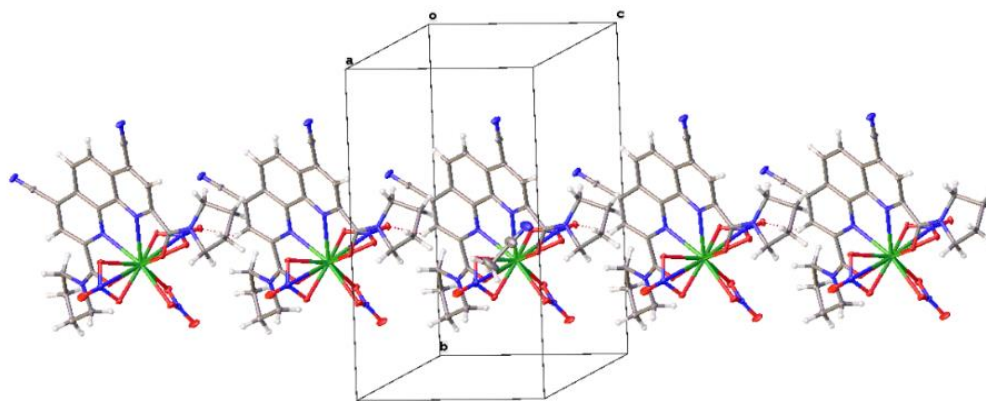


Рис.51. Фрагмент кристаллической упаковки L2-CN-Eu, иллюстрирующий образование бесконечных цепочек вдоль кристаллографической оси с посредством межмолекулярных контактов С-Н...О.

Кристаллы L2-CN-Eu орторомбические, пространственная группа $Pna2_1$, при 120 К: $a = 19,8045$ А, $b = 16,5456$ А, $c = 9,4178$ А, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3086,0$ (3) А³.

Съемку EXAFS для комплекса проводили на L₃-крае европия, полученные данные представлены на Рис.52. Положение белой линии (6977 эВ) соответствует степени окисления европия +3. Отсутствие взаимодействий Eu-Eu подтверждается отсутствием пика в R-пространстве, сильно зависящего от k-значения. Пик 2А в R-пространстве соответствует атомам кислорода в нитратных группах.

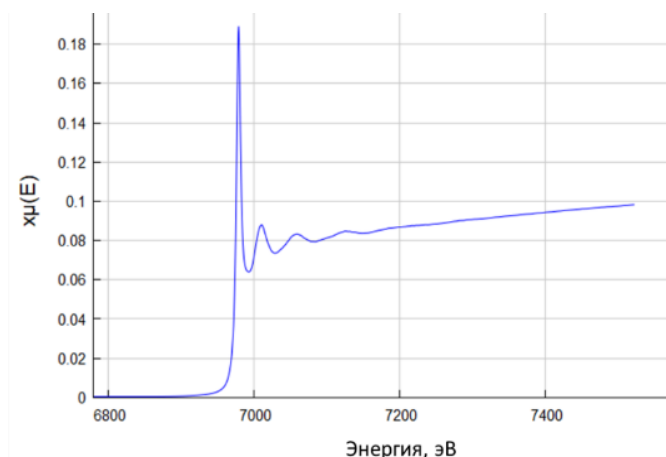


Рис.52. EXAFS спектр, полученный для лиганда L2-CN-Eu на L₃-крае европия.

Данные EXAFS спектроскопии были расшифрованы, полученные длины связей представлены в Табл.13, сопоставление экспериментальных данных и данных обработки показано на Рис.53,54.

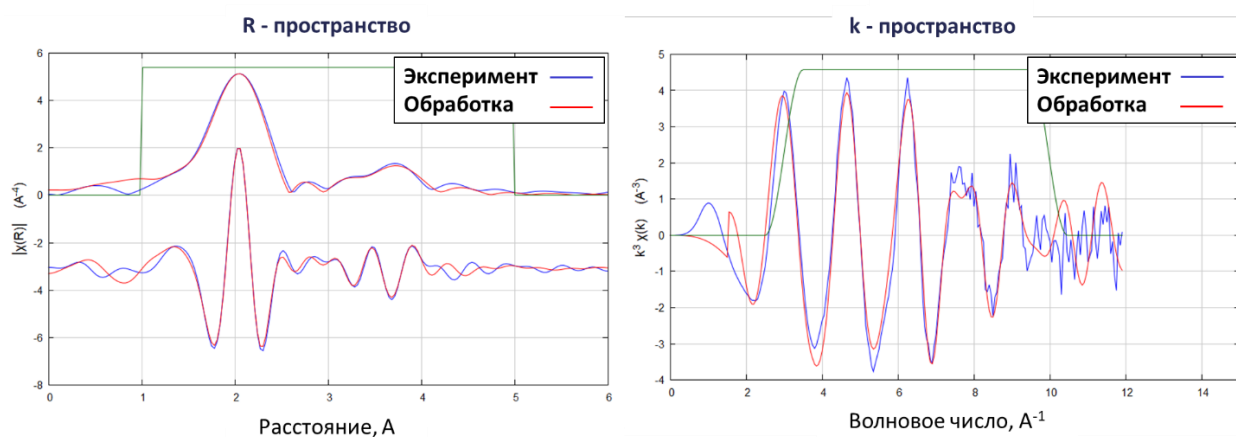


Рис.53. Данные EXAFS комплекса L2-CN-Eu, представленные в R- и k-пространствах.

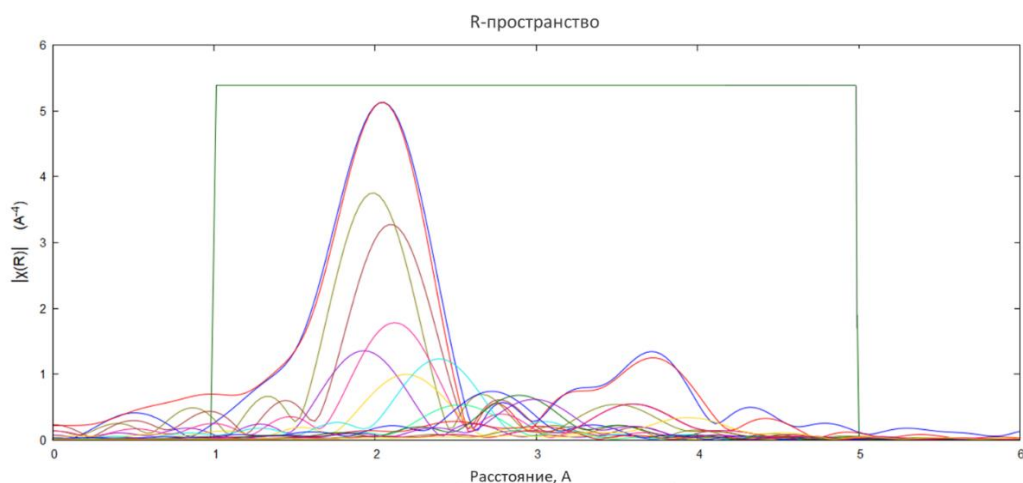


Рис.54. Данные EXAFS комплекса L2-CN-Eu, представленные в R-пространстве, показывающие вклады в спектр от основных путей рассеивания.

Одновременно с выполнением рентгеноструктурного и EXAFS анализов, геометрия комплекса L2-CN-Eu оптимизировалась в несколько этапов методами квантовой химии, подробное описание процесса оптимизации представлено в разделе Экспериментальная часть. Длины связей в комплексе L2-CN-Eu, полученные с помощью PCA, EXAFS и оптимизации геометрии показаны в Табл.13. Нумерация атомов для комплекса показана на Рис.55.

Почти одинаковые коэффициенты рассеяния атомов C, N и O не позволяют различать атомы в локальном окружении атома Eu. Этот факт может быть причиной небольших различий между данными рентгеновской дифракции и EXAFS. Тем не менее, полученные данные имели хорошую корреляцию. Оптимизированная структура была более симметричной по отношению к экспериментальным данным. Различия могут быть объяснены теоретическим моделированием в газовой фазе и твердом состоянии образца при рентгеноструктурном анализе.

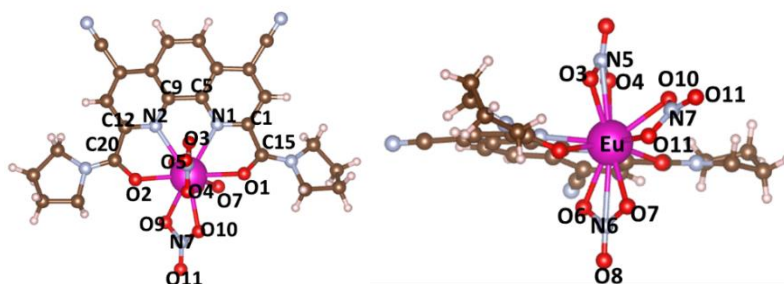


Рис.55. Нумерация атомов в молекуле комплекса L2-CN-Eu.

Таблица 13. Длины связей в комплексе L2-CN-Eu, полученные с помощью EXAFS, PCA и оптимизации геометрии.

Связь	Длина связи, EXAFS	Длина связи, PCA	Длина связи, оптимизация геометрии
Eu – O1	2.417	2.465	2.485
Eu – O2	2.358	2.360	2.451
Eu – O3	2.538	2.503	2.520
Eu – O4	2.538	2.511	2.531
Eu – O5	4.207	4.146	4.074
Eu – O6	2.538	2.528	2.451
Eu – O7	2.417	2.463	2.414
Eu – O8	4.089	4.099	4.070
Eu – O9	2.642	2.615	2.437
Eu – O10	2.417	2.483	2.421
Eu – O11	4.207	4.196	4.176
Eu – N1	2.581	2.587	2.617
Eu – N2	2.581	2.598	2.685
Eu – N5	2.884	2.932	2.865
Eu – N6	2.884	2.906	2.862
Eu – N7	3.027	2.975	2.961
Eu – C20	3.245	3.274	3.307
Eu – C15	3.245	3.287	3.185
Eu – C1	3.427	3.425	3.419
Eu – C12	3.427	3.452	3.520
Eu – C5	3.530	3.488	3.540
Eu – C9	3.530	3.494	3.568

4.3.5. Подбор расчетного подхода для моделирования электронных свойств

После подбора теоретического подхода была оптимизирована геометрия изученных лигандов и комплексов. Отметим, что для лигандов серии L2 дополнительно были проанализированы энергии конформаций с различным положением связывающих атомов кислорода, наиболее выгодной является

конформация, у которой оба кислорода направлены от фенантролинового кольца (Рис.П2).

Следующим шагом был выбор уровня теории для моделирования электронных свойств молекул. Моделирование спектров УФ-видимой области выполняли с использованием различных функционалов и базисов, данные моделирования показаны на Рис.56.

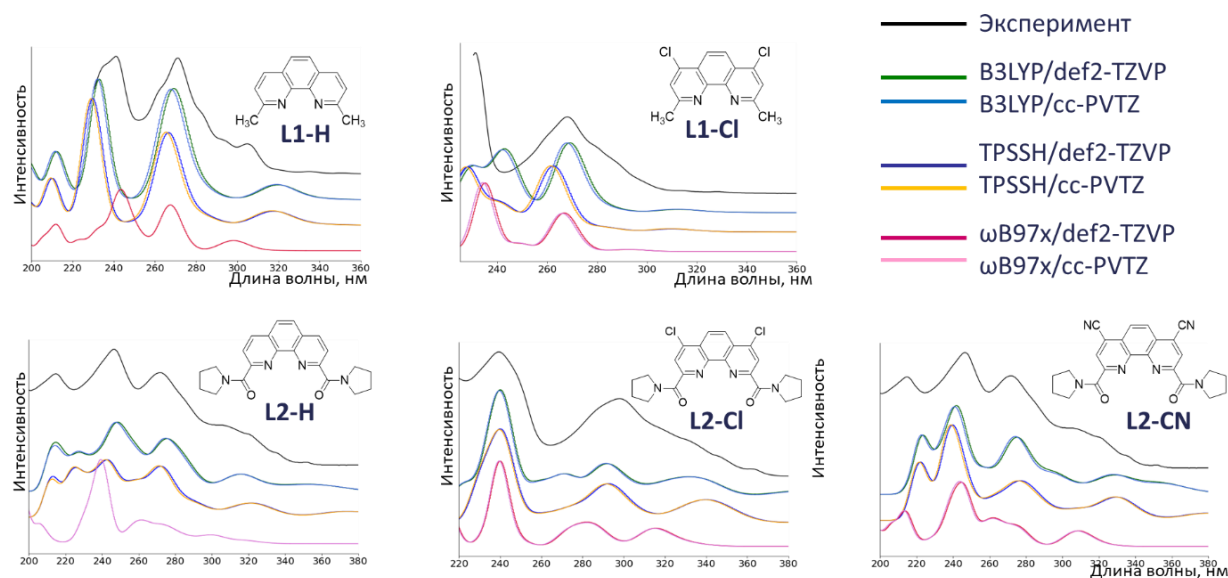


Рис.56. Моделирование спектров УФ-видимой области для исследованных лигандов.

Для воспроизведения данных спектров наилучшие результаты были получены при использовании функционалов TPSSH и B3LYP. Что касается выбора базиса, то различия в моделировании переходов с помощью двух использованных базисов не наблюдались, однако базисный набор cc-PVTZ требовал значительно большего расчетного времени, чем def2-TZVP, поэтому далее был использован последний из упомянутых базисных наборов.

Так как центрами связывания в молекулах лигандов на основе фенантролина являются атомы азота фенантролинового каркаса, то для исследования связи металл-лиганд критически важно точное воспроизведение электронной структуры именно этих атомов. Поэтому был выполнен анализ XANES на К-крае атомов азота. Спектроскопия К-края показывает переходы с 1s занятой орбитали на свободную молекулярную орбиталь, таким образом, точное моделирование

спектров XAS для атома азота будет свидетельствовать о точном воспроизведении реальной электронной структуры центров связывания.

Расчет спектров рентгеновской абсорбции проводили с использованием выбранного выше базисного набора def2-TZVP и рядом функционалов – B3LYP, TPSSH, M06 и ω B97x. Данный набор был выбран на основе различий в типах функционалов. Полученные результаты представлены на Рис.57. Моделирование проводили для каждого атома азота, присутствующего в системе, полученные результаты по всем N-атомам складывали и сравнивали с экспериментальными данными.

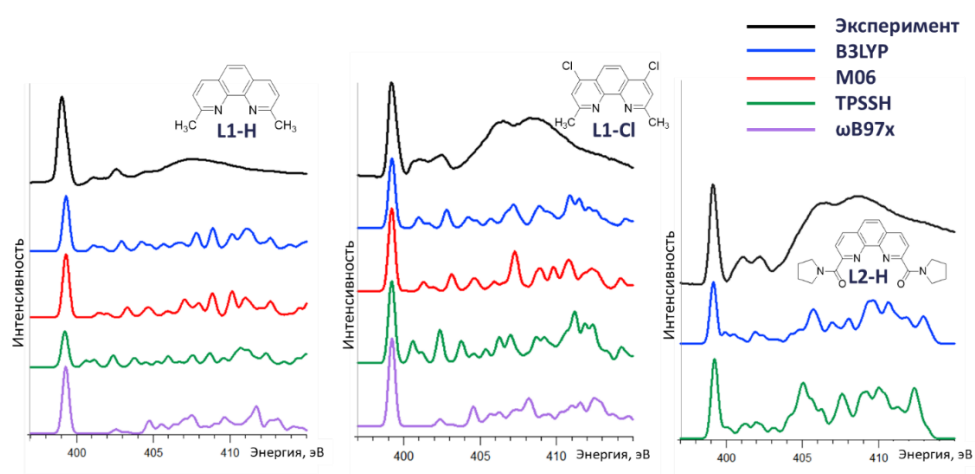


Рис.57. Экспериментальные (черные) и теоретические (цветные) спектры, полученные для лигандов L1-H, L1-Cl и L2-H.

Функционал ω B97x показывал результаты, сильно отличающихся от экспериментальных, теоретически полученные спектры являются растянутыми вдоль оси энергий и плохо воспроизводят энергетические положения основных электронных переходов. Функционал M06 воспроизводил результаты относительно неплохо, однако выше было показано, что он плохо моделировал переходы в УФ-области спектра, поэтому далее нами не использовался. Выбирая между функционалами B3LYP и TPSSH, которые очень схоже моделировали электронные переходы, мы остановились на использовании TPSSH ввиду лучшего воспроизведения спектров для ДОПИСАТЬ. Таким образом, для дальнейшего моделирования был выбран DFT D3 TPSSH/def2-TZVP уровень теории.

4.3.6. Моделирование спектров УФ-видимой области.

На основании выбранного уровня теории проанализируем смоделированные спектры УФ-видимого диапазона для лигандов и соответствующих им комплексов, полученные результаты представлены на Рис.58, где сплошными линиями обозначены экспериментальные данные, а вертикальными линиями – теоретически рассчитанные переходы, при этом синим цветом показаны данные для лигандов, а зеленым - для комплексных соединений. Сдвиг теоретических спектров относительно экспериментальных данных составил 17нм в более энергетическую область для всех спектров. Важно отметить точную корреляцию экспериментальных и теоретических данных, в частности, точное положение максимумов интенсивности.

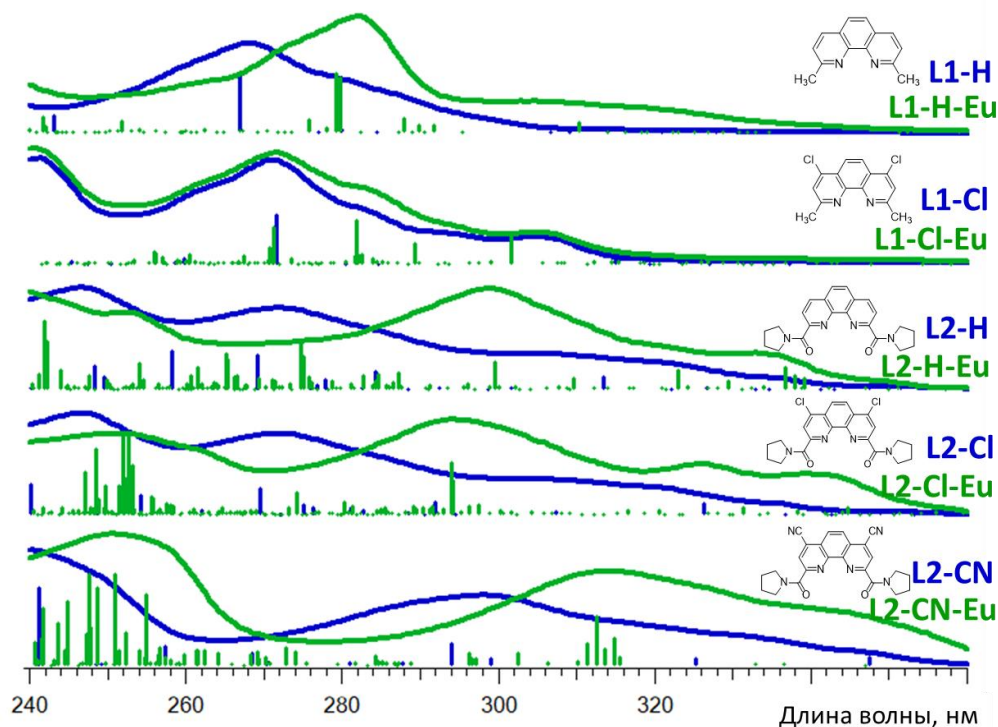


Рис.58. Теоретические и экспериментальные переходы для исследованных лигандов и комплексов в УФ-видимом диапазоне энергий.

На основе рассчитанных данных были визуализированы ВЗМО и НСМО лигандов и комплексов, данные представлены на Рис.59. Необходимо отметить, что фенантролиновые атомы азота, заместители в положения 2, 9 и 4, 7 активно участвуют в образовании ВЗМО и НСМО лигандов и комплексов, то есть будут

участвовать в образовании связей металл-лиганд. Интересно, что исключением здесь стали НСМО для комплексов лигандов L1-Cl, L2-H и L2-Cl, у которых низшая свободная молекулярная орбиталь сосредоточена на катионе металла. Важно, что орбитали металла участвуют в образовании всех НСМО комплексов, что свидетельствует о влиянии различий в электронной структуре металла на степень связывания металл-лиганд, то есть о потенциальной селективности данных экстрагентов.

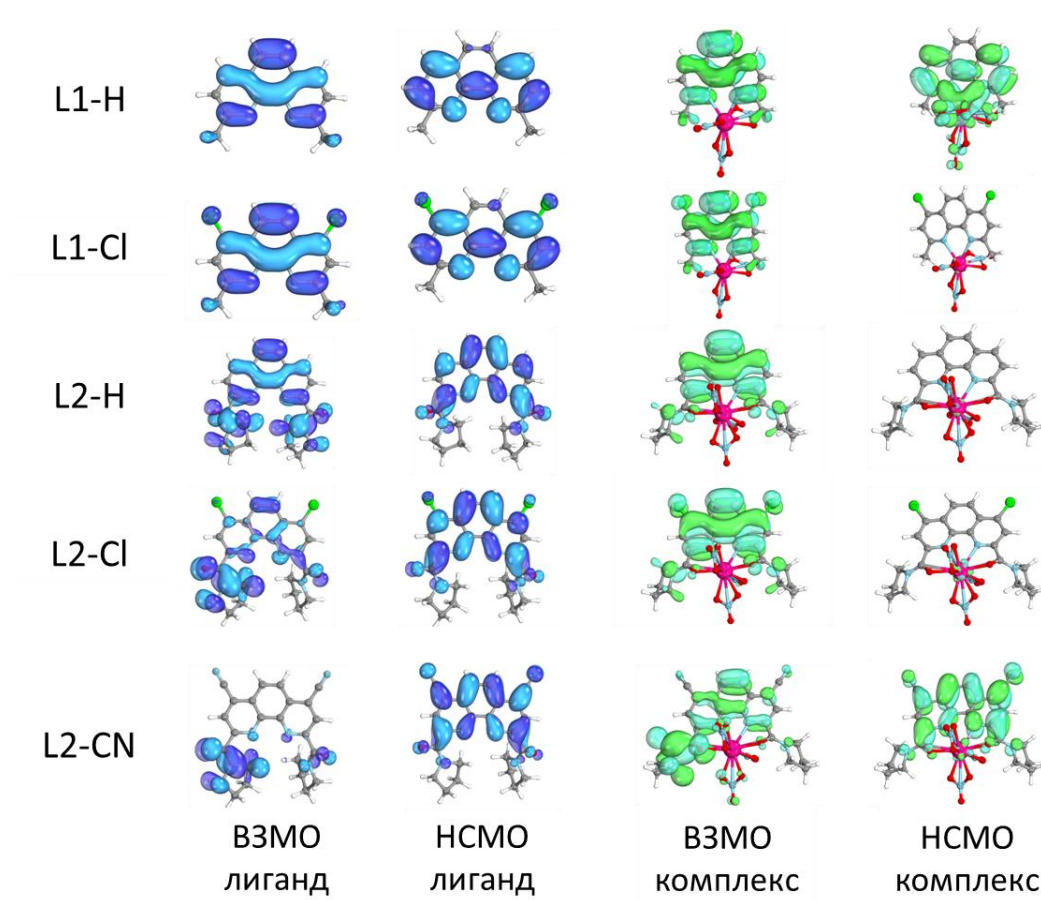


Рис.59. ВЗМО и НСМО лигандов и комплексов, исследованных в работе.

4.3.7. Моделирования XAS-спектров

Экспериментальные XANES спектры, полученные для К-края азота лигандов и их комплексов с нитратом европия, показаны на Рис.60-а). Важно отметить, что в XANES спектрах отражены переходы для всех атомов азота в системе – для всех молекул такими являются фенантролиновые атомы азота, для серии L2 также добавляются сигналы для амидных атомов азота, для лиганда L2-CN и его комплекса в спектрах дополнительно присутствуют электронные

переходы для нитрильного атома азота, кроме того, для всех комплексных соединений добавляется сигнал от атомов азота нитратной группы.

Исходя из экспериментальных данных, а также на основе литературных данных, было подтверждено, что энергетический переход при 405,8 эВ соответствует возбуждению 1s-электрона для азота в степени окисления +5, то есть азоту в составе нитрат-иона. Пик с энергией 400.3 эВ, полученный для соединений L2-CN и L2-CN-Eu соответствует электронным переходам в нитрильной группе. Так как связывающими центрами в молекулах лигандов являются фенантролиновые атомы азота, а сигнал от переходов с 1s оболочки для них лежит в области 398-404 эВ, то в дальнейшем мы моделировали и рассматривали именно этот энергетический диапазон (Рис.60-б).

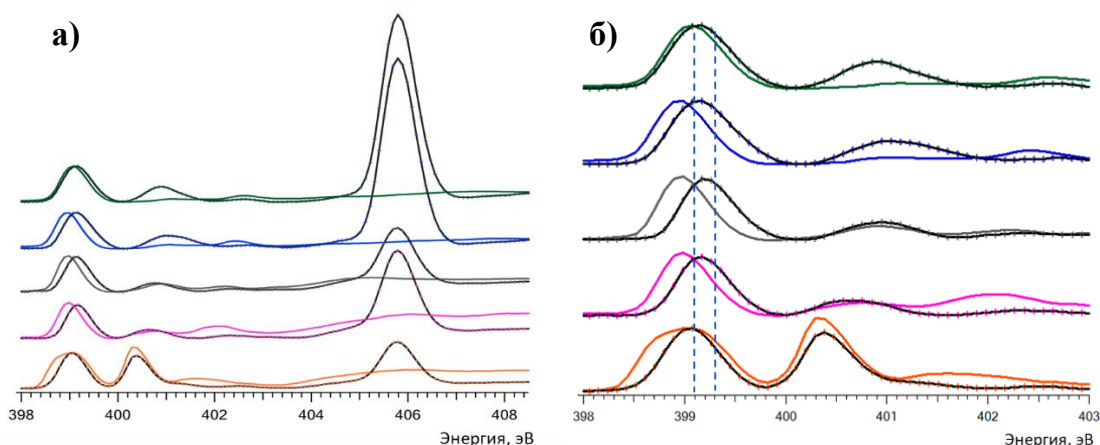


Рис.60. XANES спектры, снятые на К-крае азота а) полный спектр, б) диапазон, который будет рассмотрен далее.

Интересно, что положения максимумов первых переходов не совпадают, что свидетельствует о небольших различиях в электронном состоянии фенантролиновых атомов азота. При этом спектры, полученные для комплексных структур, имеют небольшой сдвиг положения первого максимума в более высокоэнергетическую область.

4.3.8. Воспроизведение электронной структуры с помощью TDDFT-расчетов

С помощью выбранного уровня теории DFT D3 TPSSH/def2-TZVP были смоделированы энергетические переходы К-края азотов для всех исследованных лигандов, полученные спектры показаны на Рис.61, где сплошной линией показаны экспериментальные данные, а цветными вертикальными линиями – теоретически полученные переходы, при этом разные цвета соответствуют переходам для различных атомов азота в системах. Энергетический сдвиг для всех теоретических спектров относительно изначально полученных составил +14 эВ.

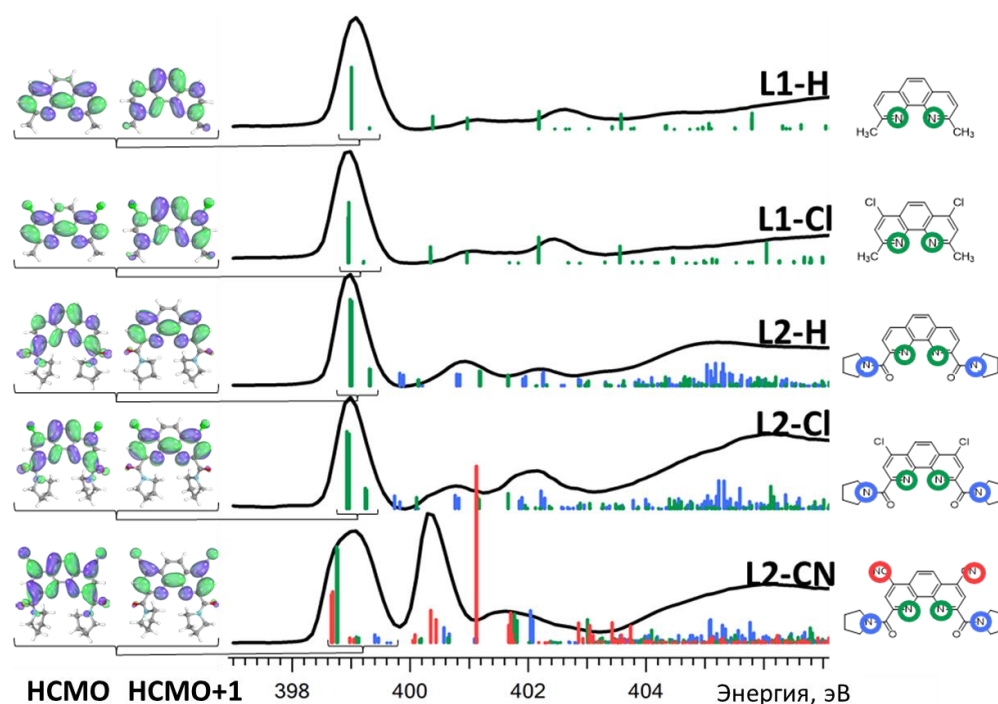


Рис.61. Экспериментальные (черные) спектры XANES для К-края азота и теоретически рассчитанные (цветные) переходы 1s-электронов азота.

Важно отметить переход на энергии 401.2 эВ, полученный теоретически для лиганда L2-CN. Скорее всего, этот переход является выбросом с точки зрения сопоставления экспериментальных и теоретических данных, однако он воспроизводится любыми расчетными методами (как реализованными в программе FDMNES, так и при использовании других функционалов и базисов).

Несмотря на это, остальные переходы демонстрируют очень четкое совпадение по положению энергетических максимумов, в связи с чем можно считать, что экспериментальная электронная структура была смоделирована

корректно. Это также подтверждается следующими зависимостями, показанными на Рис.62-а,б. Энергетический сдвиг положения первого максимума в XANES спектрах комплексов по сравнению с энергией аналогичного перехода в лигандах линейно коррелирует с энергией НСМО в комплексе и энергией 1s-орбитали атома азота в лиганде. Таким образом следует важный вывод, что выбранный расчетный метод позволяет точно смоделировать структуру орбиталей атомов азота, при этом теоретические орбитали линейно сдвинуты относительно реальных на некоторое одинаковое значение энергий. Таким образом, мы можем использовать энергию орбиталей и сравнивать ее для разных систем без дополнительных поправок.

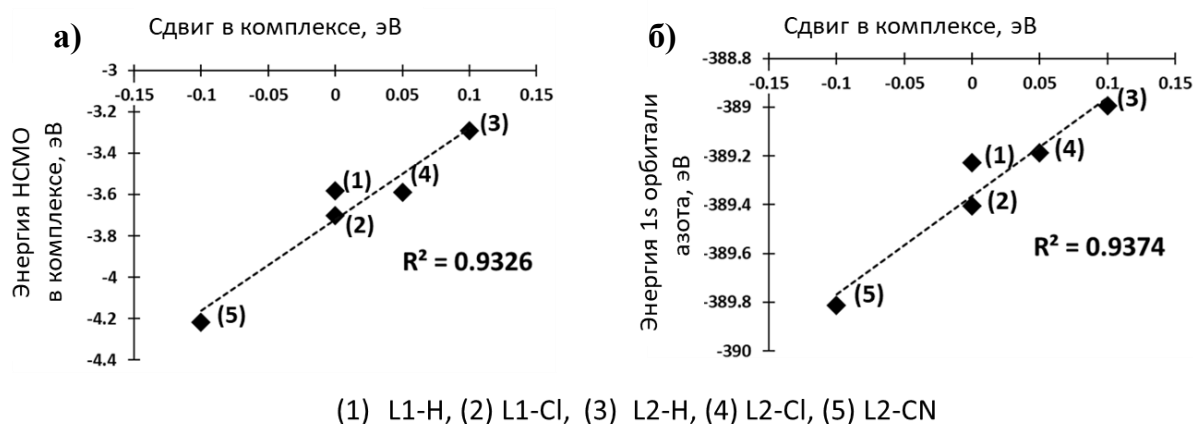


Рис.62. Зависимости от энергетического сдвига первого перехода в комплексах относительно лигандов а) энергии НСМО в комплексах, б) энергии 1s орбитали N.

На Рис.61 также показаны орбитали НСМО и НСМО+1 для молекул лигандов. Здесь необходимо подчеркнуть участие заместителей в положениях 4, 7 фенантролинового каркасе в образовании данных молекулярных орбиталей, а также небольшое искажение орбитали в присутствии электронно-акцепторных групп в данных положениях (атомов хлора и нитрильной группы).

4.4. Расчет электронных свойств комплексных соединений

Хорошее соответствие между теоретической и экспериментальной молекулярной орбитальной структурой позволило использовать рассчитанные электронные свойства для дальнейшего анализа. На первом этапе был проведен анализ QТАИМ, основанный на теории Байдера. В данном анализе используется

только распределение электронной плотности, на основе которой находятся положения атомов и связи между ними. Карта критических точек (3,-3), (3,-1) и пути между данными критическими точками показали хорошее соответствие между молекулярной и рассчитанной структурой, на Рис.63 в качестве примера показана такая карта для комплекса L2-CN-Eu.

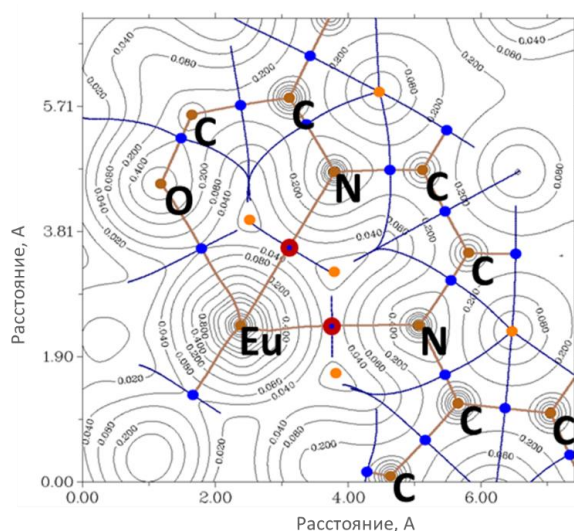


Рис.63. Карта электронной плотности и отмеченные на ней критические точки атомов и связей для лиганда L2-CN-Eu

Были рассчитаны свойства электронной плотности в критических точках связей между атомами азота фенантролина и европия (Табл.14).

Таблица 14. Рассчитанные свойства электронной плотности в критических точках связи между фенантролиновыми азотами и катионом европия.

QТАИМ свойство	L1-N	L1-Cl	L2-N	L2-Cl	L2-CN
Общая электронная плотность	0.0488	0.0431	0.0298	0.0321	0.0332
Плотность энергии E(r)	-0.0030	-0.0010	0.0009	0.0006	0.0006
Лапласиан электронной плотности	0.1713	0.1400	0.1047	0.1148	0.1191

Значения общей электронной плотности и лапласиана электронной плотности являются положительными, а значение плотности энергии E(r) оказались отрицательными для фенантролиновых атомов азота в L1-группе и

положительными для L2-группы комплексов. Таким образом, можно сделать вывод о частично ковалентном характере связи азот-европий для лигандов L1-группы и в основном электростатическом взаимодействии между металлом и лигандом для веществ L2.

Несмотря на обнаружение частичного ковалентного вклада в связях лигандов L1-серии, анализ QTAIM не определяет природу различий в связях и не позволяет делать какие-либо прогнозы для практического руководства по синтезу новых лигандов. Поэтому далее был произведен расчет различных электронных свойств для фенантролиновых атомов азота, таких как энергии орбиталей, электростатический потенциал, а также дескрипторы локальной реакционной способности. Кроме того, для фенантролиновых атомов азота, атомов европия и связывающих карбонильных атомов кислорода серии лигандов L2 были посчитаны заряды. Все рассчитанные электронные свойства представлены в Табл.15.

Таблица 15. Все рассчитанные электронные свойства для лигандов и комплексов. В качестве атома азота всегда рассматривается усредненное значение для фенантролиновых атомов азота. Заряд указан в а.е.м., энергия и электростатический потенциал (ESP) рассчитаны в эВ.

Свойство	L1-N	L1-CI	L2-N	L2-CI	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
CDD для N (лиганд)	0.046	0.002	0.029	0	0.017
Энергия 1s-орбитали (лиганд)	-387.331	-387.629	-387.862	-388.099	-388.645
Энергия HСМО (лиганд)	-0.0652	-0.079	-0.0873	-0.0987	-0.1235
Электронная плотность (лиганд)	198.9	198.9	198.9	198.9	198.9
ESP для N (лиганд)	26188	26100	25901	25818	25844
NPA заряд N (комплекс)	-0.434	-0.433	-0.318	-0.313	-0.296
NPA заряд Eu	0.915	0.922	0.45	0.378	0.378
NPA заряд O (комплекс)	-	-	-0.504	-0.502	-0.5
Энергия 1s-орбитали (комплекс)	-389.227	-389.404	-388.992	-389.186	-389.811
Энергия HСМО (комплекс)	-3.581	-3.7027	-3.2923	-3.5879	-4.2187
Электронная плотность (комплекс)	198.7	198.7	198.8	198.8	198.8

ESP для N (комплекс)	25652	25576	25418	25326	25350
Разница в NPA заряде N	-0.056	-0.055	0.059	0.063	0.061
Разница в энергии 1s-орбитали	-1.8956	-1.7743	-1.13	-1.087	-1.1661
Разница в энергии НСМО	-3.5158	-3.6237	-3.205	-3.4892	-4.0952
Разница в электронной плотности	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1
Разница в ESP	-536	-524	-483	-492	-494
Сдвиг положения первого пика в лиганде (в сравнении с L1-H)	0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
Сдвиг положения первого пика в комплексе (в сравнении с L1-H)	0	0	0.1	0.05	-0.1
Сдвиг положения первого пика комплекса относительно лиганда	0.1	0.2	0.3	0.25	0.1

Ранее в работах по исследованию лигандов на основе фенантролина, которые упомянуты в обзоре литературы, высказывали предположение о влиянии заместителей на заряд связывающих атомов азота. Поэтому сначала был проанализирован заряд фенантролиновых азотов в молекулах лигандов. Важно, что только добавление группы -CN привело к заметным изменениям в величине зарядов.

Заряды фенантролиновых атомов 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.

В первом приближении можно было бы предположить, что подвижность заряда одинакова для обеих групп молекул. Но знаки изменения заряда разные для групп L1 и L2. В процессе комплексообразования в системе появился положительно заряженный атом европия, и, следовательно, отрицательный заряд атомов азота фенантролина уменьшился по абсолютной величине в системах L2 за счет перемещения электронной плотности к катиону металла. Абсолютное значение заряда атома европия в системах L2 примерно в два раза ниже, чем в системе L1, из-за присутствия карбонильных атомов кислорода, которые были вовлечены в комплексообразование. Итак, можно ожидать, что положительный

заряд атома европия приведет к большему уменьшению абсолютного значения зарядов азота. Однако расчеты показали другую тенденцию для системы L1. Поэтому было предложено более сложное перераспределение зарядов в молекулах в процессе комплексообразования, поэтому далее была проанализирована электронная плотность во всей ароматической системе.

Новый рассчитанный дескриптор, названный нами $q_{\text{аром}}$ был определен как суммарный заряд всех атомов, составляющих фенантролиновый каркас. Мы суммировали заряды всех атомов ароматической системы фенантролина (как углерода, так и азота) для свободных лигандов и в комплексах. Эти значения представлены в табл.15.

Во-первых, присутствие акцепторных групп в системе фенантролина (-Cl или -CN) значительно уменьшало величину общего заряда. Общее значение заряда в случае лигандов серии L2 было примерно на 0,1 заряда электрона выше, чем для серии L1 с одними и теми же заместителями. Однако сумма зарядов в комплексах была одинаковой для систем с одинаковыми функциональными группами в 4,7 положениях фенантролина (например, L1-H и L2-H, L1-Cl и L2-Cl). Была определена разница в суммарном заряде ароматической системы между лигандов и его комплексом как $dq_{\text{аром}}$. Полученная разница значений $dq_{\text{аром}}$ намного выше для системы L2. Это означает, что общая зарядовая подвижность системы значительно больше в присутствии амидных фрагментов. Более того, полученные значения $dq_{\text{аром}}$ линейно коррелируют с экспериментальными значениями десятичных логарифмов констант связывания ($R^2=0,97$, Рис.64). Это означает, что не только атомы азота независимо связывают катион металла, но и вся ароматическая система вовлечена в процесс комплексообразования. Важно отметить, что присутствие акцепторных групп в фенантролиновой системе хоть и уменьшает общий ароматический заряд, но делает электронную систему более гибкой.

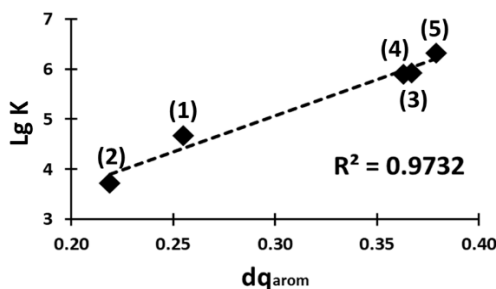


Рис.64. Зависимость констант связывания комплексов от величины дескриптора $dq_{\text{аром}}$.

Также была исследована структура молекулярных орбиталей. Был проведен анализ локализации орбиталей (используя 80% в качестве граничного значения локализации) и определены локализованные МО с двумя и тремя центрами (ЛМО). Комплексы L2-группы не содержали никаких ЛМО на основе как иона европия, так и азота фенантролина, поэтому можно предположить нековалентную (т. е. чисто электростатическую) связь во взаимодействии металл-лиганд. L1-комплексы, напротив, имеют локализованные орбитали с вкладом только атомов европия и азота, что также доказывает частично ковалентный характер связи.

Таким образом, можно сделать окончательный вывод о частично ковалентном характере связи азот-европий для лигандов L1-группы и в основном электростатическом взаимодействии между металлом и лигандом для веществ L2. Этот вывод подтверждается вышеупомянутой подвижностью зарядов азота и находится в строгом соответствии с экспериментальными значениями констант стабильности комплекса.

Добавление различных групп замещения в структуру 1,10-фенантролина позволяет обеспечить тонкую настройку лиганда. Акцепторные группы в 4,7-положениях влияют на заряды и подвижность зарядов в пи-системе, однако это влияние является наиболее значительным при наличии центров жесткой связи в молекуле лиганда (таких как атомы кислорода). Они уменьшают заряд катиона металла и делают атом европия более чувствительным к пи-системе. И в этом случае можно модифицировать структуру лиганда, добавляя функциональные группы, чтобы регулировать степень ковалентности, подвижность заряда и вовлечение пи-системы в процесс комплексообразования. Новый подход к исследованию связей, основанный на изучении заряда и подвижности заряда, описывает возможные способы анализа возможности комплексообразования лиганд-металл перед стадией синтеза экстрагента.

Таким образом, основными результатами данной работы являются:

- В комплексных соединениях европия и экстрагентов на основе 1,10-фенантролина сила связи металл-лиганд зависит от подвижности заряда в ароматической системе. Изменения 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 радиолитического распада молекул разных классов органических соединений.
- Показано, что разработанный подход может быть применен не только к экстрагентам, но и к анализу радиолитического распада 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 дигликолямидов 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.

5. Выводы:

- 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.

6. Список литературы

1. Alam, F. Nuclear power in emerging economies and human resource development: A review / F. Alam, R. Sarkar, H. Chowdhury // *Energy Procedia*. – 2019. – V.160. – P. 3-10.
2. ПАРИЖСКОЕ СОГЛАШЕНИЕ Организация Объединенных Наций 2015 Год.; 2015.
3. Rodríguez-Penalonga, L. A review of the nuclear fuel cycle strategies and the spent nuclear fuel management technologies / L. Rodríguez-Penalonga, M. Yolanda, B. Soria // *Energies*. – 2017. – V.10. – P. 1235-1241.
4. Irish, E. R. The PUREX process / E. R. Irish, W. H. Reas. – Washington : 1957. – 32 p.
5. Taylor, R. F. Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel / R. F. Taylor. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. – 684 p. ISBN 978-1-78242-212-9.
6. Taylor, R. F. Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems / R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. Chazal, D. H. Logsdail // *J. Appl. Chem.* – 1963. – V.13. – P. 32-40.
7. Tribet, M. Long-term aqueous alteration kinetics of an alpha-doped SON68 borosilicate glass / M. Tribet, M. Rolland, P. S. Séverine, M. Magnin // *Mater. Res. Soc.* – 2013. – V. 3. – P. 58-66.
8. Alyapyshev, M. Y. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends / M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, Y. A. Ustynyuk // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – V.85(9). – P. 943-961.
9. Poinssot, C. Main Results of the French Program on Partitioning of Minor Actinides, a Significant Improvement Towards Nuclear Waste Reduction / C. Poinssot, C. Rostaing, P. Baron, D. Warin, B. Boullis // *Procedia Chem.* – 2012. – V.7. – P. 358-366. 56
10. Magill, J. Impact limits of partitioning and transmutation scenarios on the radiotoxicity of actinides in radioactive waste // J. Magill, V. Berthou, D. Haas // *Nucl Energy*. – 2003. – V.42(5). – P. 263-277.
11. The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements / L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. J. Katz, G. T. Seaborg – Liege, Belgium : Springer, 2008. – 4790 p.
12. Бекман, И. Н. Радиохимия. В 2 т. Т. 1. Фундаментальная Радиохимия: Учебник и Практикум Для Академического Бакалавриата / И. Н. Бекман. Москва : Юрайт, 2014. – 473 с.
13. Nash, K. L. A review of the basic chemistry and recent development in trivalent f-elements separation. // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1993. – V.11(4). – P. 37-41.
14. Nash, K. L. Separations Chemistry for Actinide Elements: Recent Developments and

- Historical Perspective / K. L. Nash, G. R. Choppin // *Sep. Sci. Technol.* – 1997. – V.32(1-4). – P. 255-274.
15. De Jesus, K. Extraction of lanthanides and actinides present in spent nuclear fuel and in electronic waste / K. De Jesus, R. Rodriguez, D. L. Baek, R. V. Fox, S. Pashikanti, K. Sharma // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V.336. – P.116006-116029.
 16. Allen, A. O. *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution.* / A. O. Allen. – 1st ed. Van Nostrand Reinhold Inc., 1961. – 200 p.
 17. Matveev, P. Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art / P. Matveev, P. K. Mohapatra, S. Kalmykov, V. Petrov // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2021. – V.39(7). – P. 679-713.
 18. Geist, A. Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid / A. Geist, U. Müllich, D. Magnusson // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2012. – V.30(5). – P. 433-444.
 19. Zarzana, C. A. A Comparison of the γ -Radiolysis of TODGA and T(EH)DGA Using UHPLC-ESI-MS Analysis / C. A. Zarzana, G. S. Groenewold, B. J. Mincher // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2015. – V.33(5). – P. 431-447.
 20. Alyapyshev, M. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals / M. Alyapyshev, J. Ashinab, D. Dar'inc, E. Kenfa, D. Kirsanovb, L. Tkachenkoa, A. Leginb, G. Starova, V. Babain // *RSC Adv.* — 2016. – V.6(73). – P. 68642-68652.
 21. Дроздов, В. П. Неорганическая Химия. Том 3 / В. П. Дроздов, Г. Н. Зломанов, Ф. М. Мазо. – Москва : Академия, 2007. 400 с.
 22. Neidig, M. L. Covalency in f-element complexes / M. L. Neidig, D. L. Clark, R. L. Martin // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V.257(2). – P. 394-406.
 23. Schreckenbach, G. Density functional calculations on actinide compounds: Survey of recent progress and application to $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ (X = F, Cl, OH) and AnF_6 (An = U, Np, Pu) / G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin // *J. Comput. Chem.* – 1999. – V.20(1). – P. 70-90.
 24. Kaltsoyannis, N. Theoretical Studies of the Electronic Structure of Compounds of the Actinide Elements / N. Kaltsoyannis, P. J. Hay, J. Li, J.-P. Blaudeau, B. E. Bursten // *Chem. Actin. Trans. Elem.* – 2010. P. 1893-2012.
 25. Choppin, G. R. Covalency in f-element bonds // *J. Alloys Compd.* – 2002. – V.344(1-2). – P. 55-59.

26. Pearson, R. G. Acids and Bases // Science. – 1966. – V.151(3707). – P. 172-177.
27. Pace, K.A. Covalency in Actinide Compounds / K. A. Pace V. V. Klepov, A. A. Berseneva, H. C. zur Loye // Chem. - A Eur J. – 2021. – V.27(19). – P. 5835-5841.
28. Kaltsoyannis, N. Does covalency increase or decrease across the actinide series? Implications for minor actinide partitioning // Inorg. Chem. – 2013. – V.52(7). – P. 3407-3413.
29. СанПиН 2.6.1.2523-09. 2009.
30. Fermvik, A. Comparison of the effect of alpha and gamma radiolysis on the extraction of americium by C5-BTBP in cyclohexanone // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – V.289(3). – P. 811-817.
31. Mezyk, S. P. Alpha and gamma radiolysis of nuclear solvent extraction ligands used for An(III) and Ln(III) separations / S. P. Mezyk, B. J. Mincher, C. Ekberg, G. Skarnemark. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – V.296(2). – P. 711-715.
32. Galán, H. Radiolytic Stability of TODGA : Characterization of Degraded Samples under Different Experimental Conditions / H. Galán, A. Núñez, A. G. Espartero, R. Sedano, A. Durana // International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles. – 2012. – V.7.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Kvashnina, K. O. High-energy resolution X-ray spectroscopy at actinide M_{4,5} and ligand K edges: what we know, what we want to know, and what we can know / K. O. Kvashnina, S. M. Butorin // Chem. Commun. – 2022. – V.58(3). – P. 327-342.
37. Vitova, T. The role of the 5f valence orbitals of early actinides in chemical bonding / T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer // Nat. Commun. – 2017. – V.8. – P. 1-9.
38. Minasian, S. G. Determining relative f and d orbital contributions to M-Cl covalency in MCl₆²⁻ (M = Ti, Zr, Hf, U) and UOCl₅⁻ using Cl K-edge X-ray absorption spectroscopy and time-dependent density functional theory / S. G. Minasian, J. M. Keith, E. R. Batista // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V.134(12). – P. 5586-5597.
39. Su, J. Energy-Degeneracy-Driven Covalency in Actinide Bonding / J. Su, E. R. Batista, K.

- S. Boland // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V.140(51). – P. 17977-17984.
40. Zhang, Y. Involvement of 5f Orbitals in the Covalent Bonding between the Uranyl Ion and Trialkyl Phosphine Oxide: Unraveled by Oxygen K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy and Density Functional Theory / Y. Zhang, W. Duan, Y. Yang // *Inorg. Chem.* – 2022. – V.61(1). – P. 92-104.
 41. Schrodinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules // *Phys. Rev.* – 1926. – V.28(6). – P. 1049-1070.
 42. Ландау, Л. Д. Квантовая Механика (Нерелятивистская Теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва : Физматлит, 2004. 800 с.
 43. Butler, L. J. Chemical reaction Born-Oppenheimer approximation // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1998. – V.49. – P. 125–71.
 44. Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method // *Phys Rev.* – 1951. – V.81(3). – P. 385-390.
 45. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys Rev.* – 1965. – V.140. – P. A1133-A1138.
 46. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V.155. – P.1962.
 47. Цирельсон, В. Г. Квантовая Химия. Молекулы, Молекулярные Системы и Твердые Тела. В. Г. Цирельсон – 3-е изд. – Москва : БИНОМ, 2010. 495 с.
 48. Perdew, J. P. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy / J. P. Perdew, K. Schmidt // *AIP Conf. Proc.* –2001. –V.1. –P. 577-597.
 49. Stephens, P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // *Phys. Chem.* – 1994. – V.98(45). – P. 11623-11627.
 50. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich S, H. Kreig // *Chem. Phys.* – 2010. – V.132. – P. 154104-154127.
 51. 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.
 52. Jaoul, A. Assessment of density functionals for computing thermodynamic properties of lanthanide complexes // *Chem. Phys. Phys. Chem.* – 2017. P. 1-33.
 53. Vo, M. N. Quantum chemistry benchmarking of binding and selectivity for lanthanide extractants / M. N. Vo, V. S. Bryantsev, J. K. Johnson, J. A. Keith // *Quantum. Chem.* – 2017. – V.118. – P. e25516.

54. Aebersold, L. E. Efficacy of Density Functionals and Relativistic Effective Core Potentials for Lanthanide-Containing Species : The Ln54 Molecule Set / L. E. Aebersold, S. H. Yuwono, G. Schoendorff, A. K. Wilson // *J. Chem. Theory Comput.* – 2017. – V.13. – P.2831–2839.
55. Nagy, B. Basis sets in quantum chemistry / B. Nagy, F. Jensen // *Rev. Comput. Chem.* – 2017. – V.30. – P. 93-149.
56. 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.
57. Chmela, J. Optimized auxiliary basis sets for density fitted post-Hartree – Fock calculations of lanthanide containing molecules / J. Chmela, M. E. Harding // *Mol. Phys.* – 2018. – V.26. – P. 8976-8992.
58. Lenthe, E. V. Relativistic regular two-component Hamiltonians / E. V. Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V.99. – P. 4597-4612.
59. Kroll, N. M. Quantum electrodynamical Corrections to the fine structure of Helium / N. M. Kroll, M. Douglas // *Ann. Phys.* – 1974. – V.155. – P. 89-155.
60. Hess, A. B. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V.32(2). – P. 756-763.
61. Hong, G. A comparison of scalar-relativistic ZORA and DKH density functional schemes : monohydrides , monoxides and monofluorides of La, Lu, Ac and Lr / G. Hong, M. Dolg L. Li // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V.334. – P. 396-402.
62. Mccarver, G. A. Selecting Quantum-Chemical Methods for Lanthanide-Containing Molecules: A Balance between Accuracy and Efficiency / G. A. Mccarver, R. J. Hinde, K. D. Vogiatzis // *Inorg. Chem.* – 2020. – V.59. – P. 10492-10500.
63. Perdew, J. P. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional / J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V.120(15). – P. 6898-6911.
64. Perdew, J. P. Electron removal energies in Kohn-Sham density-functional theory / J. R. Perdew, M. R. Norman // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V.26(10). – P. 5445-5450.
65. Trickey S.B. Comment on “Electron removal energies in Kohn-Sham density-functional theory.” // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V.30(6). – P. 3523-3524.
66. Perdew, J. P. Reply to "Comment on “Electron removal energies in Kohn-Sham density-functional theory” / J. R. Perdew, M. R. Norman // *Phys Rev B.* – 1984. – V.30(6). – P. 3525-3526.
67. Williams, H. L. Using Kohn - Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to

- investigate intermolecular interactions / H. L. Williams, C. F. Chabalowski // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V.105(3). – P. 646-659.
68. Jansen, G. Comment on “using Kohn-Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions” (multiple letters) / G. Jansen, A. Hesselmann, H. L. Williams, C. F. Chabalowski // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V.105(49). – P. 11156-11158.
69. Williams, H. L. Reply to Comment on “Using Kohn-Sham Orbitals in Symmetry-Adapted Perturbation Theory To Investigate Intermolecular Interactions.” / H. L. Williams, C. F. Chabalowski // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V.105(49). – P. 11158.
70. Flurry, R. L. *Quantum Chemistry: An Introduction.* Prentice-Hall, 1983. 483 p.
71. Pearson, R. G. *Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry* // *Org. Chem.* – 1988. – V.54. – P. 1423-1430.
72. Mitrofanov, A. An(III)/Ln(III) solvent extraction: Theoretical and experimental investigation of the role of ligand conformational mobility / A. Mitrofanov, N. Andreadi, P. Matveev // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V.325. – P. 115098-115113.
73. Chermette, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory // *J. Comput. Chem.* – 1999. – V.20(1). – P. 129-154.
74. Parr, R. G. Density-Functional Theory of the Electronic / R. G. Parr, W. Yang // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1995. – V.46. – P. 701-728.
75. Mulliken, R. S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // *J. Chem. Phys.* – 1934. – V.2(11). – P. 782-793.
76. Fukui, K. Role of frontier orbitals in chemical reactions // *Science.* – 1982. – V.218. – P.747-754.
77. Parr, R. G. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity / R. G. Parr, W. Yang // *Am. Chem. Soc.* – 1984. – V.106(5). – P. 4049-4050.
78. Yang, W. Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis / W. Yang, R. G. Parr // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1985. – V.82(20). – P. 6723-6726.
79. Mulliken, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V.23. – P. 2343-2346.
80. Mulliken, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V.23(10). – P. 1841-1846.

81. Mulliken, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. effects of hybridization on overlap and gross AO populations // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V.23(12). – P. 2338-2342.
82. Reed, A. E. Natural population analysis / A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V.83(2). – P. 735-746.
83. Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* – 1977. – V.44(2). – P. 129-138.
84. Bader, R. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // *Chem. Rev.* – 1991. – V.91(5). – P. 893-928.
85. Chattaraj, P. K. Chemical Reactivity Theory. A Density Function View. New York : Taylor & Francis Group, 2009. 610 p.
86. Bader R. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Clarendon Press, 1994. 438 p.
87. 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.
88. Morell, C. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor / C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V.425(4-6). – P. 342-346.
89. 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.
90. Camès, B. Radiolytic stability of N,N-dialkyl amide: effect on Pu(IV) complexes in solution / B. Camès, D. Guillaumont, L. Berthon // *Dalt. Trans.* – 2017. – V.47. – P. 251-263.
91. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. NY : Cornell University Press, 1960.
92. Mayer, I. Bond Order and Valence Indices: A Personal Account // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V.28. – P. 204-221.
93. Suzuki, S. Study on Selective Separation of Uranium by N,N-dialkylamide in ARTIST Process / S. Suzuki, Y. Sasaki, T. Yaita, T. Kimura // *Proc ATALANTA.* – 2004. – P. 1-63.
94. Baron, P. A review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments / P. Baron, S. M. Cornet, E. D. Collins // *Prog. Nucl. Energy.* – 2019. – V.117. – P. 103091-103104.
95. Carrott, M. Development of a New Flowsheet for Co-Separating the Transuranic Actinides: The “EURO-GANEX” Process / M. Carrott, K. Bell, J. Brown // *Solvent. Extr. Ion. Exch.* – 2014. – V.32(5). – P. 447-467.
96. Malmbeck, R. Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO- GANEX solvent extraction process / R. Malmbeck, D.

- Magnusson, S. Bourg // *Radiochimica Acta* – 2019. – V.107. – P. 1-13.
97. Modolo, G. *Minor Actinide Separations in the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels: Recent Advances in Europe* / G. Modolo, A. Geist, M. Miguirditchian Elsevier Ltd., 2015. 42 p.
 98. Kamoshida, M. Solvent extraction of americium(vi) by Tri-n-Butyl Phosphate / M. Kamoshida, T. Fukasawa // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1996. – V.33(5). – P. 403-408.
 99. Tripathi, S. C. Studies on the identification of harmful radiolytic products of 30% TBP-n-dodecane-HNO₃ by gas liquid chromatography. I. Formation of diluent degradation products and their role in Pu retention behavior / S. C. Tripathi, P. Bindu, A. Ramanujam // *Sep. Sci. Technol.* – 2001. – V.36(7). – P. 1463-1478.
 100. Lamouroux, C. Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of inhibition of dimerisation of tributylphosphate under radiolysis - Identification of isomeric tributylphosphate-alkylbenzene inhibitor coupling products / C. Lamouroux, H. Virelizier, C. Moulin, C. K. Jankowski // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – V.917(1-2). – P. 261-275.
 101. Mincher, B. J. Review article: The effects of radiation chemistry on solvent extraction: 1. Conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis / B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2009. – V.27(1). – P. 1-25.
 102. Hussein, R. K. Spectral, structural, stability characteristics and frontier molecular orbitals of tri-n-butyl phosphate (TBP) and its degradation products: Dft calculations / R. K. Hussein, H. M. Elkhair, A. O. Elzupir, K. H. Ibnaouf // *J. Ovonic. Res.* – 2021. – V.17(1). – P. 23-30.
 103. Pearson, J. Radiolysis of Tributyl Phosphate by Particles of High Linear Energy Transfer / J. Pearson, M. Nilsson // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2014. – V.32(6). – P. 584-600.
 104. Nash, K. L. The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2015. – V.33(1). – P. 1-55.
 105. Tachimori, S. Effect of radiolysis products of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid upon the extraction of lanthanides / S. Tachimori, B. Krooss, H. Nakamura // *J. Radioanal. Chem.* – 1978. – V.43(1). – P. 53-63
 106. Tachimori, S. Mass spectrometric study of the radiolysis of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *J. Radioanal. Chem.* – 1979. – V.49(2). – P. 179-184.
 107. Beom, Y. H. Determination of radiolysis products in zirconium salt of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid by high performance liquid chromatography/mass spectrometry / Y. H. Beom, L. Il. Hee, M. H. Sil // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* – 2003. – V.26(15). – P. 2593-2604.

108. Shu, Q. Effects of γ irradiation on bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid supported by macroporous silica-based polymeric resins / Q. Shu, A. Khayambashi, X. Wang, X. Wang, L. Feng, Y. Wei // *Radiochim. acta.* – 2017. – P. 1-10.
109. Jensen, M. P. Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations / M. P. Jensen, A. H. Bond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124(33). – P. 9870-9877.
110. Manchanda, V. K. Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: An overview / V. K. Manchanda, P. N. Pathak // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – V.35(2). – P. 85-103.
111. Alyapyshev, M. Y. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends / M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, Y. A. Ustynyuk // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – V.85(9). – P. 943-961.
112. Wang, C.Z. Complexation behavior of Eu(III) and Am(III) with CMPO and Ph 2CMPO ligands: Insights from density functional theory / C. Z. Wang, W. Q. Shi, J. H. Lan, Y. L. Zhao, Y. Z. Wei, Z. F. Chai // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52(19). – P. 10904-10911.
113. Modolo, G. DIAMEX counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate / G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy // *Sep. Sci. Technol.* – 2007. – V.42(3). – P. 439-452.
114. Stephan, H. Liquid-liquid extraction of metal ions with amido podands / H. Stephan, K. Gloe, P. Mühl, J. Beger // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1991. – V.9(3). – P. 459-469.
115. Sasaki, Y. The novel extractants, diglycolamides for the extraction lanthanides and actinides / Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2001. – V.19(1). – P. 91-103.
116. Ansari, S. A. Chemistry of diglycolamides: Promising extractants for actinide partitioning / S. A. Ansari, P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda // *Chem. Rev.* – 2012. – V.112. – P. 1751-1772.
117. Ansari, S. A. N , N , N ' , N ' - Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide - Partitioning from High - Level Waste (HLW) / S. A. Ansari, P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2006. – V.23. – P. 463-479.
118. Gelis, A. V. Actinide lanthanide separation process - ALSEP / A. V. Gelis, G. L. Lumetta // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V.53(4). – P. 1624-1631.
119. Nave, S. Aggregation Properties of N,N,N',N' - Tetraoctyl - 3 - oxapentan (TODGA) in n-Dodecane / S. Nave, G. Modolo, C. Madic, F. Testard // *Solvent Extr. Ion Exch.* –

2004. P. 37-41.
120. 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.
 121. Koubský, T. Radical degradation stability of ether linkage in N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide and related organic extractants: A density functional study / T. Koubský, J. Fojtíková, L. Kalvoda // *Prog. Nucl. Energy.* – 2016. – V.94. – P. 208-215.
 122. Verlinden, B. Gamma radiolytic stability of the novel modified diglycolamide 2,20-oxybis(N,N- didecylpropanamide) (mTDDGA) for grouped actinide extraction / B. Verlinden, K. V. Hecke, A. Wilden // *RSC Adv.* – 2022. – V.12. – P. 12416-12426.
 123. Koubský, T. Application of quantum mechanical simulations for studying the radiolytic stability of prospective extractants in the nuclear fuel cycle / T. Koubský, J. Luštinec J. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2018. – V.318. – P. 2407-2413.
 124. Modolo, G. Development and demonstration of innovative partitioning processes (i-SANEX and 1-cycle SANEX) for actinide partitioning / G. Modolo, A. Wilden, P. Kaufholz, D. Bosbach, A. Geist // *Prog. Nucl. Energy.* – 2014. – V.72. – P. 107-114.
 125. Jose, J. Comparative evaluation of radiolytic stability of aqueous soluble BTP and BTBP derivatives under static gamma irradiation / J. Jose, T. Prathibha, N. S. Karthikeyan // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2021. – V.328. – P. 1127-1136.
 126. Miguiditchian, M. Americium Recovery from Highly Active PUREX Raffinate by Solvent Extraction: The EXAm Process. A Review of 10 Years of R&D / M. Miguiditchian, V. Vanel, C. Marie // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2020. – V.38(4). – P. 365-387.
 127. Marie, C. Development of a Selective Americium Separation Process Using H4TPAEN as Water-Soluble Stripping Agent / C. Marie, P. Kaufholz, V. Vanel // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2019. – V.37(5). – P. 313-327.
 128. Suzuki, H. High-performance alkyl diamide amine and water-soluble diamide ligand for separating of Am(III) from Cm(III) / H. Suzuki, Y. Tsubata, T. Matsumura // *Anal. Sci.* – 2017. – V.33(2). – P. 239-242.
 129. Bhattacharyya, A. Separation of trivalent actinides and lanthanides using various “N”, “S” and mixed “N,O” donor ligands: A review / A. Bhattacharyya, P.K. Mohapatra // *Radiochim. Acta.* – 2019. – V.107.
 130. Geist, A. Recent Progress in Trivalent Actinide and Lanthanide Solvent Extraction and Coordination Chemistry with Triazinylpyridine N Donor Ligands / A. Geist, P. J. Panak // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2021. – V.39(2). – P. 128-151.

131. Trumm, S. An improved hydrolytically-stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for selective actinide extraction / S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2011. – V.29(2). – P. 213-229.
132. Wu, F. Selective Am(III) stripping with water-soluble PyTri-Diol in nitric acid from HDEHP organic phase / F. Wu, H. Lv, X. He // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2020. – V.323(1). – P. 283-289.
133. Alyapyshev, M. Y. New Diamides of 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic Acid for Actinide-Lanthanide Separation / M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, L. I. Tkachenko, A. Paulenova, A. A. Popova, N. E. Borisova // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2014. – V.32(2). – P. 138-152.
134. Nilsson, M. Inhibiting radiolysis of BTP molecules by addition of nitrobenzene / M. Nilsson, S. Andersson, C. Ekberg, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, G. Skarnemark // *Radiochim. Acta.* – 2006. – V.94(2). – P. 103-106.
135. Fermvik, A. Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: Identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate / A. Fermvik, L. Berthon, C. Ekberg, S. Englund, T. Retegan, N. Zorz // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2009. – V.32: – P. 6421-6430.
136. Schmidt, H. Gamma radiolytic stability of CyMe4BTBP and the effect of nitric acid / H. Schmidt, A. Wilden, G. Modolo, J. Švehla, B. Grüner, C. Ekberg // *Nukleonika.* – 2015. – V.60(4). – P. 879-884.
137. Hupert, M. Gamma Radiolysis of the Highly Selective Ligands CyMe4BTBP and CyMe4BTPhen: Qualitative and Quantitative Investigation of Radiolysis Products / M. Hupert, B. Grüner, G. Modolo // *Procedia Chem.* – 2016. – V.21. – P. 32-37.
138. Schmidt, H. Gamma and pulsed electron radiolysis studies of CyMe4BTBP and CyMe4BTPhen: Identification of radiolysis products and effects on the hydrometallurgical separation of trivalent actinides and lanthanides / H. Schmidt, A. Wilden, G. Modolo // *Radiat. Phys. Chem.* – 2021. – V.189. – P. 109696.
139. Burk, J. DFT study of 2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline (BTPhen) and its derivatives complexation with lanthanide series / J. Burk, A. Adamson, L. Sikk, K. Tämm, A. Pupart, P. Burk // *Comput. Theor. Chem.* – 2020. – V.1175. – P. 112729.
140. Alyapyshev, M. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides / M. Alyapyshev, V. Babain, L. Tkachenko // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2018. – V.316(2). – P. 419-428.
141. Alyapyshev, M. Extraction of actinides with heterocyclic dicarboxamides / M. Alyapyshev, V. Babain, L. Tkachenko // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2018. – V.316(2). – P. 419-428.

142. Manna, D. Complexation behavior of trivalent actinides and lanthanides with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid based ligands: Insight from density functional theory / D. Manna, T. K. Ghanty // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V.14(31). – P. 11060-11069
143. Lipin, R. Theoretical evaluation of mixed N-, O- donor based TMPhenDA ligand in selective complexation with actinide (III) ions over lanthanide (III) ions / R. Lipin, C. Ebenezer, R. V. Solomon // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V.332. – P. 115819.
144. Xu, L. Unraveling the complexation mechanism of actinide(III) and lanthanide(III) with a new tetradentate phenanthroline-derived phosphonate ligand / L. Xu, N. Pu, G. Ye // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – V.7(8). – P. 1726-1740.
145. Xu, L. Selective Separation and Complexation of Trivalent Actinide and Lanthanide by a Tetradentate Soft-Hard Donor Ligand: Solvent Extraction, Spectroscopy, and DFT Calculations / L. Xu, N. Pu, Y. Li // *Inorg. Chem.* – 2019. – V.58. – P. 4420-4430.
146. Koubský, T. Application of ab-initio molecular electronic structure calculations of radiolytic and hydrolytic stabilities of prospective extractants / T. Koubský, L. Kalvoda // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – V.304. – P. 227-235.
147. Chandrasekar, A. Uncovering Heavy Actinide Covalency: Implications for Minor Actinide Partitioning / A. Chandrasekar, T. K. Ghanty // *Inorg. Chem.* – 2019. – V.58(6). – P. 3744-3753.
148. Velde, G. Chemistry with ADF / G. Velde, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V.22(9). – P. 931-967.
149. Kelley, M. P. Bond Covalency and Oxidation State of Actinide Ions Complexed with Therapeutic Chelating Agent 3,4,3-LI(1,2-HOPO) / M. P. Kelley, G. J. P. Deblonde, J. Su // *Inorg. Chem.* – 2018. – V.57(9). – P. 5352-5363.
150. Zakirova, G. Palladium-Catalyzed C–P Cross-Coupling between (Het)aryl Halides and Secondary Phosphine Oxides / G. Zakirova, N. Borisova // *Synthesis* – 2019. – V.51. – P. 2379-2386.
151. Evsiunina, M. V. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides / M. V. Evsiunina, V. G. Petrov, B. N. Tarasevich // *RSC Adv.* – 2020. – V.10. – P. 26022-26033.
152. Kvashnina, K. O. Johann-type X-ray emission spectrometer at the Rossendorf beamline beamlines / K. O. Kvashnina, A. C. Scheinost // *Journal of Synchrotron Radiation* – 2016. – V.23. – P. 836-841.
153. Brookes, N. B. The beamline ID32 at the ESRF for soft X-ray high energy resolution resonant inelastic X-ray scattering and polarisation dependent X-ray absorption

- spectroscopy / N. B. Brookes, F. Yakhou-harris, K. Kummer, A. Fondacaro, J. C. Cezar, D. Betto // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. – 2018. – V.903. – P. 175-192.
154. Allouche, A.-R. Gabedit—A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares // J. Comput. Chem. – 2010. – V.32. – P. 174-182.
155. Stewart J. J. P. 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.
156. Neese, F. Software update: The ORCA program system — Version 5.0 // Wiley interdisciplinary reviews: Computational Molecular Science – 2022. – P. 1-15.
157. Nikolaienko, T. Y. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform / T. Y. Nikolaienko, L. A. Bulavin, D. M. Hovorun // Comput. Theor. Chem. – 2014. – V.1050. – P. 15-22.
158. Lu, T. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry – 2012. – V.33(5). – P. 580-592.
159. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J Mol Model – 2013. – V.19. – P. 1-32.
160. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V.38(6). – P. 3098-3100.
161. 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.
162. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. // J. Chem. Phys. – 1993. – V.98. – P. 5648-5652.
163. 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.
164. Riniker, S. Better Informed Distance Geometry: Using What We Know to Improve Conformation Generation / S. Riniker, G. A. Landrum // J. Chem. Inf. Model. – 2015. – V.55. – P. 2562-2574.
165. Rappe, A. K. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations / A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V.2. – P. 10024-10035.
166. Beauchamp, K. A. MDTraj: A Modern Open Library for the Analysis of Molecular Dynamics Trajectories / K. A. Beauchamp, C. R. Schwantes, L.-P. Wang // Biophys. J. – 2015. – V.109. – P. 1528-1532.

167. Mantina, M. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group Manjeera / M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V.113. – P. 5806-5812.
168. Lu, Y. Efficient real-frequency solver for dynamical mean-field theory / Y. Lu, O. Gunnarsson, M. W. Haverkort // *Physical Review B* – 2014. – V.90. – P.085102-085105.
169. Kas, J. J. The FEFF code / J. J. Kas, F. D. Vila, J. J. Rehr // *Int tables Crystallogr.* – 2020.
170. Bunău, O. The FDMNES code / O. Bunău, A. Y. Ramos, Y. Joly // *Int tables Crystallogr.* – 2021. – P. 1-6.
171. Ravel, B. ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation* – 2005. – V.12. – P. 537-541.
172. Панченков, Г.В. Химическая Кинетика и Катализ / Г. В. Панченков, В. П. Лебедев. Москва : Химия, 1985. 592 с.
173. Roscioli-Johnson, K. M. A Study of the γ -Radiolysis of N,N-Didodecyl-N',N'-Diocetyl diglycolamide Using UHPLC-ESI-MS Analysis / K. M. Roscioli-Johnson, C. A. Zarzana, G. S. Groenewold // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2016. – V.34(5). – P. 439-453.
174. Sharma, J. N. Studies on hydrolysis and radiolysis of tetra(2-ethylhexyl)diglycolamide (TEHDGA)/isodecyl alcohol/n-dodecane solvent system / J. N. Sharma, R. Ruhela, K. K. Singh // *Radiochim. Acta.* – 2010. – V.98(8). – P. 485-491.
175. 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.
176. 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.
177. Митрофанов, А. А. In silico дизайн лигандов для комплексообразования и разделения трехвалентных лантаноидов и минор-актиноидов : дисю кандю химю наук : 02.00.14 / Митрофанов Артем Александрович ; науч. рук. С. Н. Калмыков ; МГУ. – Москва, 2019. – 102 с.
178. Egorova, B. V. Novel pyridine-containing azacrown-ethers for the chelation of therapeutic bismuth radioisotopes: Complexation study, radiolabeling, serum stability and biodistribution / B. V. Egorova, E. V. Matazova, A. A. Mitrofanov // *Nucl. Med. Biol.* – 2018. – V.60. – P. 1-10.

7. Приложения

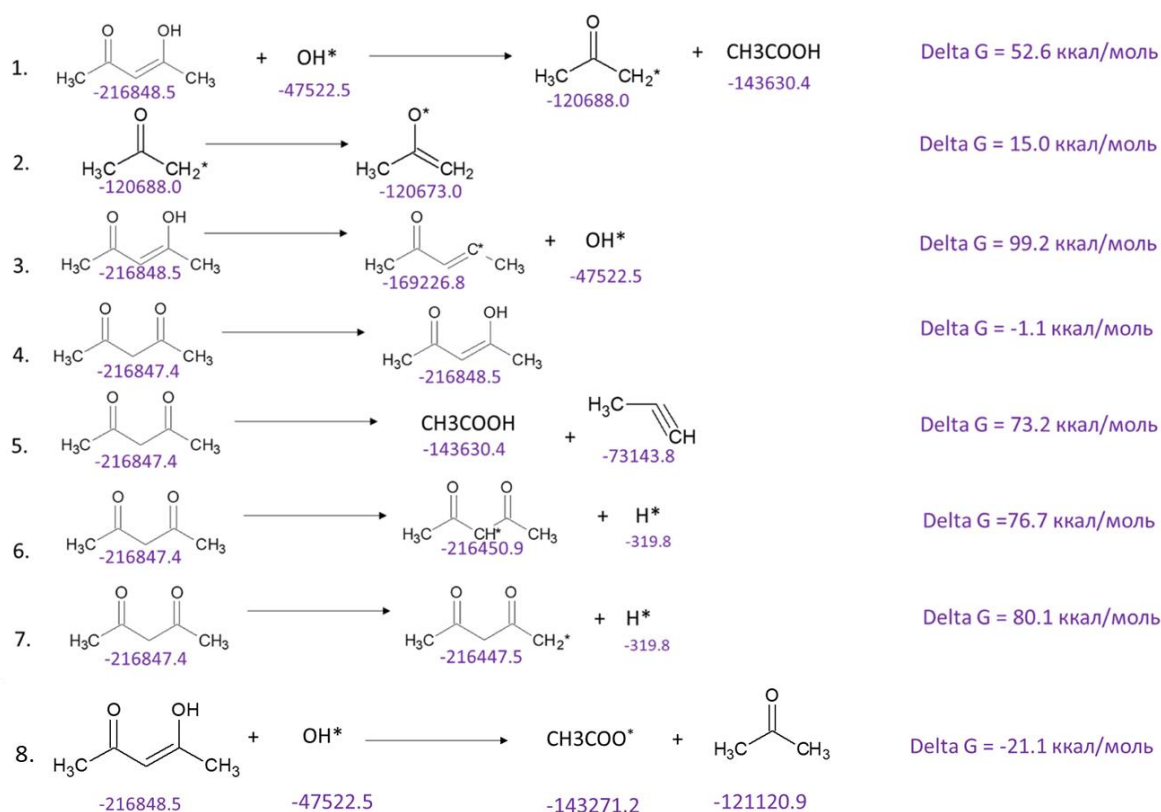


Рис.П1 Рассчитанные энергии Гиббса для возможных реакций радиоллиза ацетилацетона.

Таблица П1. Межатомные расстояния, рассчитанные для комплексов висмута и полученные по данным EXAFS.

BA3A-Bi		BATA-Bi		
EXAFS	Расчет	EXAFS	Расчет, конф.1	Расчет, конф.2
2.23	2.19	2.17	2.33	2.39
2.40	2.22		2.31	2.42
3.03	2.71		2.34	2.42
3.24	2.67	2.47	2.46	2.48
3.72	2.69		2.55	2.50
4.41	2.21		2.69	2.50
4.97	2.98	3.15	2.73	2.73
		3.45	2.93	2.74
		4.31	4.41	4.34
		4.51	4.79	2.91

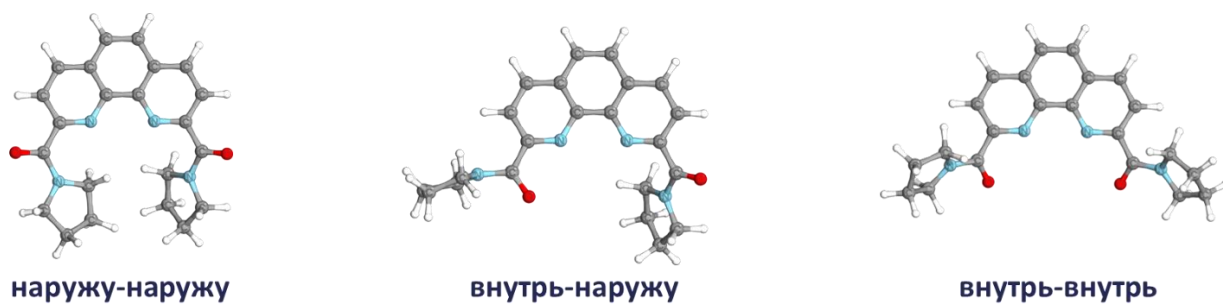


Рис.П2. Рассмотренные конформации для лигандов серии L2 относительно разворота связывающих карбонильных атомов кислорода. Наиболее энергетически выгодной является конформация, для которой оба кислорода направлены наружу.

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, академика РАН Степана Николаевича Калмыкова за всестороннее содействие.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Квашнину 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