

РАСЧЕТ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ЛИТИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ С БЕНЗО-15-КРАУН-5 И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2019 г. С. В. Демин^{1,2}, *, А. В. Бочкарев³, А. Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

³Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Россия, 127550 Москва, ул. Тимирязевская, 49

*E-mail: ionh1950@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

С учетом найденной ранее величины β -фактора аквакомплекса иона лития рассчитан однократный коэффициент экстракционного разделения изотопов (α) пары $\text{Li}^6\text{--Li}^7$ для экстракционной системы, содержащей в органической фазе комплекс бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$, что соответствует реальному процессу экстракции. Аналогичные расчеты проведены для других анионов, а также для различных производных бензо-15-краун-5 с варьированием числа и типа донорных атомов и различных заместителей в бензольном кольце. Квантово-химические расчеты частот колебаний изотопных форм комплекса с краун-эфиром выполнены с помощью программы Firefly, для расчета всех комплексов использован базис RHF/6-311++G**. Показано, что коэффициент экстракционного разделения изотопов в этом случае меньше, чем в случае безводного комплекса бензо-15-краун-5- Li^+Cl^- и модельного комплекса бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$.

Ключевые слова: экстракция, изотопные эффекты, структуры, квантово-химические расчеты

DOI: 10.1134/S0044457X19070043

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное разделение изотопов лития является актуальной задачей. В настоящее время существует большая потребность в чистом изотопе лития-7. Так, в Китае разрабатываются два типа реакторов с расплавом соли лития в качестве теплоносителя, причем каждому из таких реакторов потребуются для работы тысячи килограммов лития-7. Для сравнения годовая потребность в нем всех 65 американских энергоблоков с реакторами PWR (аналог российских ВВЭР) составляет ~300 кг [1]. Использование лития, обогащенного Li^7 , а не природного лития, в этих случаях необходимо, так как изотоп Li^6 взаимодействует с нейтроном по реакции (n ; α) с образованием трития [1].

Хорошо известный амальгамный метод разделения изотопов лития [2], несмотря на высокое значение коэффициента разделения, имеет ряд существенных недостатков, в первую очередь связанных с его экологической опасностью. В связи с этим актуальной задачей является разработка альтернативных химических методов разделения изотопов лития [3]. Химические ме-

тоды разделения изотопов лития, не связанные с применением ртути, представлены экстракционными и ионообменными методами разделения. Последние основаны на обмене между солью лития, находящейся в водной фазе, и твердым сорбентом. В качестве сорбента используются как органические ионообменные смолы [4], так и неорганические сорбенты [5]. Для организации промышленного процесса разделения ионообменные методы неудобны, другой их существенный недостаток – низкий коэффициент разделения изотопов.

Таким образом, оптимальными на сегодняшний день являются экстракционные методы разделения. Они основаны на организации процесса обмена между водным раствором соли лития, в котором катион лития находится в виде аквакомплекса, и не смешивающейся с водой жидкой органической фазой [6]. Учитывая прочность аквакомплекса лития и сродство лития к водной фазе, катион лития будет переходить в органическую фазу в заметных количествах только в том случае, если в органической фазе он образует достаточно

прочный комплекс. Поэтому в качестве органической фазы используется обычно раствор в органическом растворителе веществ, образующих комплексы с катионом лития, в первую очередь макроциклов (краун-эфиров [7–9] и криптандов [10–12]).

Требования, предъявляемые к подобным лигандам, весьма противоречивы. С одной стороны, если лиганд образует в органической фазе прочный комплекс с катионом, это обеспечивает хорошую экстракцию в органическую фазу. С другой стороны, высокая прочность комплекса означает высокую прочность связей, образуемых катионом (то есть высокое значение силовых постоянных), а это, в свою очередь, означает слабое отличие окружения катиона от его окружения в аквакомплексе и, следовательно, малое значение коэффициента разделения изотопов. Для обеспечения значительного коэффициента разделения изотопов желательнее, чтобы связи литий–лиганд были существенно слабее связей лития с водой в аквакомплексе. Однако слабые связи с лигандом приведут к плохой экстракции. Такие противоречивые требования к органическим лигандам делают поиск оптимальной экстракционной системы сложной задачей. Учитывая трудоемкость экспериментального определения коэффициента разделения изотопов в экстракционных системах и высокую стоимость органических лигандов, для поиска оптимальных систем целесообразно использовать расчетные квантово-химические методы [13, 14].

Проведенные нами расчеты β -факторов и коэффициентов разделения в экстракционных системах показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными, полученными для этих систем ранее, что свидетельствует о достоверности полученных расчетных данных.

Ранее в работе [13] нами были проведены квантово-химические расчеты изотопных свойств (β -факторов и коэффициентов разделения α) комплексов ряда краун-эфиров с литием. Было показано, что изотопные свойства комплексов зависят в первую очередь от размера кольца краун-эфира, причем наилучшим как с точки зрения величины изотопного эффекта, так и с точки зрения экстракционных характеристик является эфир бензо-15-краун-5. Таким образом, размер кольца краун-эфира является доминирующим фактором. Вместе с тем данные как расчетов, так и экспериментов показывают, что имеется также зависимость величины β -фактора и коэффициента разделения от аниона в комплексе лития с краун-эфиром. Данная зависимость существенно слабее зависимости от размера кольца, однако может представлять интерес для выбора подходящей соли лития при практическом разделении изотопов.

Первой задачей настоящей работы было изучение этой зависимости путем квантово-химических расчетов изотопных свойств комплексов литий-бензо-15-краун-5 с различными анионами. Второй задачей являлось выяснение влияния на величину β числа и типа донорных атомов в краун-эфирном кольце, а также влияние заместителей во внешних фрагментах (в бензольном кольце).

Для решения поставленных задач был проведен квантово-химический расчет молекул экстрагируемых комплексов на основе бензо-15-краун-5. Варьировали тип противоиона, число донорных атомов кислорода, гетероатомы, а также количество и тип заместителей в бензольном кольце [13].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [15], в реакции обмена изотопом элемента X:



коэффициент разделения изотопов $\alpha_{X^*/X}$ (X^* – тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_A}{\{[X^*]/[X]\}_B}, \quad (2)$$

может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)}, \quad (3)$$

где $[X]$ и $[X^*]$ – концентрации изотопов в соответствующем соединении, $\beta(A)$ и $\beta(B)$ – так называемые “приведенные отношения статистических сумм по состояниям [15] изотопных форм” или “ β -факторы”, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм. Для величин β в литературе часто используется обозначение ОССИФ или $(s/s')f$. В гармоническом приближении β -фактор определяется только колебательными частотами изотопных форм молекулы и рассчитывается по формуле [16–18]:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{freq}} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2] \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right]}{\text{sh} \left[\frac{u_j^*}{2} \right] \left[\frac{u_j}{u_j^*} \right]} \right\}, \quad (4)$$

где N_{at} – число эквивалентных атомов в молекуле, замещаемых на изотоп, N_{freq} – число колебательных частот, $u_j = hc\nu_j/kT$ – безразмерные приведенные частоты, ν_j – колебательные частоты в см^{-1} , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура.

Очевидно, что для расчета коэффициента разделения изотопов α при экстракции необходимо

Таблица 1. Влияние аниона соли на изотопные свойства комплексов лития с бензо-15-краун-5 (коэффициент разделения $^7\text{Li}/^6\text{Li}$, $T = 300 \text{ K}$), базис RHF/6-311++G**

Комплекс	$\ln\beta$	$\ln\alpha$
Бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	0.0412	0.0394
Бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$	0.0513	0.0293
Бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4^-$	0.0497	0.0321
Бензо-15-краун-5- Li^+OH^-	0.0660	0.0145
Бензо-15-краун-5- Li^+BF_4^-	0.0495	0.0310
Бензо-15-краун-5- Li^+NCS^-	0.0489	0.0316
Бензо-15-краун-5- Li^+Cl^-	0.0398	0.0407
Бензо-15-краун-5- Li^+	0.0327	0.0478

Примечание. Величины $\ln\alpha$ рассчитаны исходя из приведенного в [13] значения $\ln\beta$ (0.0806) для аквакомплекса лития.

рассчитать β -фактор аквакомплекса иона лития (водная фаза) [19] и его комплекса с краун-эфиром (органическая фаза).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах авторами методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии было показано, что экстрагируемые из водных растворов солей лития комплексы с бензо-15-краун-5 и его производными содержат молекулу воды, вытесняющую анион во внешнюю координационную сферу [20, 21]. Исключением является комплекс, образуемый фтороборатом лития, который не представляет практического интереса для разделения изотопов по технологическим причинам. В этом комплексе ион Li^+ связан с одним из атомов фтора в ионе BF_4^- . Комплекс с тиоцианатом лития также имеет безводную форму, в которой катион лития связан с атомом азота, однако при этом нами показано существование и водного комплекса [22].

Нами был проведен *ab initio* расчет изотопных свойств ($\ln\beta$) комплексов упомянутого выше строения. Структуры, полученные в результате такого расчета, полностью соответствуют структурам комплексов Li^+ с макроциклами, которые были определены методом РСА. Для расчетов комплексов катиона лития с краун-эфирами применялся базис RHF/6-311++G** [23, 24]. Методика расчета подробно описана нами в [13]. Для сравнения также был рассчитан модельный комплекс бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$, не имеющий противоиона во внешней координационной сфере. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наличие хлорид-иона во второй координационной сфере ведет к некоторому увеличению теоретической величины $\ln\beta$ по сравнению с модельным комплексом и, соответ-

ственно, к уменьшению величины коэффициента разделения. Это хорошо видно из сравнения величин β для модельного комплекса бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ с аналогичными величинами для комплексов, содержащих в качестве аниона хлорид и перхлорат. При наличии во второй координационной сфере отрицательно заряженного иона, очевидно, увеличивается эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода в молекуле воды. Это приводит к укорочению связи литий–кислород воды и к увеличению ее силовой постоянной. Так, длина этой связи в модельном комплексе бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ составляет 1.99 \AA , в то время как в комплексах бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4^-$ и бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$ — 1.922 и 1.905 \AA соответственно. С другой стороны, незначительное различие β -факторов комплексов с различными противоионами позволяет ориентироваться при выборе подходящего противоиона на технологические характеристики, прежде всего на экстракционные характеристики и стабильность системы.

В целях поиска перспективных систем для разделения изотопов лития нами были рассчитаны комплексы с уменьшенным числом донорных атомов кислорода (комплекс бензо-15-краун-4, содержащий 4 атома кислорода). Сравнение с комплексом бензо-15-краун-5- Li^+Cl^- (табл. 2) показывает, что уменьшение числа донорных атомов не приводит к положительным результатам — величина β -фактора возрастает, что приводит к уменьшению ожидаемого коэффициента разделения изотопов. Причина этого заключается в том, что уменьшение числа донорных атомов ведет к смещению иона лития в кольцо краун-эфира к оставшимся донорным атомам, уменьшению длин связей литий–кислород.

Так, длины трех из четырех связей $\text{Li}-\text{O}$ в комплексе с бензо-15-краун-4 составляют 1.98 , 2.17 и

Таблица 2. Влияние введения заместителей в бензольное кольцо и гетероатомов в кольцо краун-эфира на изотопные свойства комплексов с литием

Комплекс	$\ln\beta$	$\ln\alpha$
Бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$	0.0514	0.0293
Бензо-15-краун-5- Li^+Cl^-	0.0390	0.0408
Бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	0.0412	0.0394
Бензо-15-краун-4- Li^+Cl^-	0.0599	0.0208
Нитробензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	0.0444	0.0362
Пара-дихлоро-бензо-15-краун-5- Li^+Cl^-	0.0412	0.0394
Бензо-15-тио-2-краун-3- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$	0.0650	0.0157

2.33 Å, в то время как в комплексе с бензо-15-краун-5 — 2.20, 2.28, 2.28, 2.42 и 2.42 Å. Кроме того, в комплексе с бензо-15-краун-4 уменьшается длина связи Li—Cl (2.17 против 2.25 Å). Это приводит к увеличению силовых постоянных в комплексе с 15-краун-4 и, соответственно, к увеличению частот колебаний, вносящих вклад в β -фактор. В комплексе бензо-15-краун-5- Li^+Cl^- в величину $\ln\beta$ более 50% вносит пара частот 460/430 cm^{-1} , а в комплексе бензо-15-краун-4- Li^+Cl^- все соответствующие частоты выше 500 cm^{-1} (535/521, 558/547, 546/536 cm^{-1}).

Другой возможностью влияния на α является замена части атомов кислорода в кольце краун-эфира на гетероатомы. Хорошо известны азокраун эфиры [25, 26], однако замена атомов кислорода на азот ведет к потере технологичности экстракционной системы. Нами был рассчитан комплекс бензо-15-краун-3-тио-2- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$, в кольце которого два атома кислорода заменены на атомы серы. Сравнение с комплексом бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$ (табл. 2) показывает, что в этом случае, вопреки ожиданиям, величина β -фактора резко возрастает, соответственно, следует ожидать низкий коэффициент разделения изотопов лития. Причина этого такая же, как в упомянутом выше комплексе бензо-15-краун-4- Li^+Cl^- . Именно в случае замены части донорных атомов кислорода на гетероатомы катион лития смещается в сторону оставшихся в кольце атомов кислорода, образуя с ними более короткие и, соответственно, более прочные связи, слабо отличающиеся от связей литий—кислород в аквакомплексе.

В работе [13] отмечено, что введение заместителей в бензольное кольцо в бензо-15-краун-5 слабо влияет на изотопные свойства. Действительно, сравнение комплексов бензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ и нитробензо-15-краун-5- $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ показывает незначительное различие между значениями их β -факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дополнение к нашей предыдущей статье [13] показано, что поиск оптимальных экстракционных систем для разделения изотопов лития должен быть сосредоточен на изучении влияния аниона на коэффициент разделения в системах, содержащих комплекс соли лития с бензо-15-краун-5, с учетом влияния органической фазы, т.е. растворителя. Работы в этом направлении ведутся.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.atominform.ru/newsf/m0910.htm>
2. Palko A.A., Drury J.S., Begun G.M. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1828.
3. Исупов В.П., Митрофанова Р.П., Чупахина Л.Э. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 2. С. 183.
4. Oi T., Kawada K., Hosoe M., Kakihana H. // Sep. Sci. Technol. 1991. V. 26. № 10–11. P. 1353.
5. Yoji M., Hirofumi K., Takahiro H., Kenta O. // Chem. Lett. 1998. V. 27. № 1. P. 77.
6. Nishizawa K., Ishino S., Watanabe H., Shinagawa M. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. № 9. P. 694.
7. Nishizawa K., Takano T., Ikeda I., Okahara M. // Sep. Sci. Technol. 1988. V. 23. № 4–5. P. 333.
8. Chen Z., Echegoyen L. // J. Phys. Org. Chem. 1992. V. 5. № 10. P. 711.
9. Nishizawa K., Takano T. // Sep. Sci. Technol. 1988. V. 23. № 6–7. P. 751.
10. Nishizawa K., Watanabe H., Ishino S., Shinagawa M. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. № 2. P. 133.
11. Nishizawa K., Watanabe H. // J. Nucl. Sci. Technol. 1986. V. 23. № 9. P. 843.
12. Fujine S., Saito K., Shiba K. // J. Nucl. Sci. Technol. 1983. V. 20. № 5. P. 439.
13. Demin S.V., Bochkarev A.V., Tsvadze A.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1665. [Демин С.В., Бочкарев А.В., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1661. doi 10.7868/S0044457X17120169] <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120169>
14. Zhao Y., Ao Y.-Y., Chen J. et al. // Acta Phys.-Chim. Sinica. 2016. V. 32. № 7. P. 1681.
15. Knyazev D.A., Bochkarev A.V., Myasoedov N.F. // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. № 8–9. P. 1595.
16. Bigeleisen J., Mayer M.G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 261.
17. Urey H.C. // J. Chem. Soc. 1947. № 4. P. 562.
18. Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. // Успехи химии. 1957. Т. 26. № 12. С. 1434.
19. Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713.

20. *Demina L.I., Kuz'mina L.G., Demin S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1536. [*Демина Л.И., Кузьмина Л.Г., Демин С.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1535. doi 10.7868/S0044457X17110186] <https://doi.org/10.1134/S0036023617110031>
21. *Demin S.V., Shokurova N.A., Demina L.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 121. [*Демин С.В., Шокурова Н.А., Демина Л.И. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 111. doi 10.7868/S0044457X18010166] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010059>
22. *Kuz'mina L.G., Demina L.I., Demin S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 357. [*Кузьмина Л.Г., Демина Л.И., Демин С.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 334. doi 10.7868/S0044457X18030108] <https://doi.org/10.1134/S0036023618030129>
23. *Granovsky A.A.* Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/fsirefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/fsirefly/index.html)
24. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
25. *Kim D.W., Kim C.S., Jeon J.S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. V. 241. № 2. P. 379.
26. *Kim D.W., Jeon Y.S., Jeong Y.K. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 189. № 2. P. 219.