

УДК 621.039

## РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЛИТИЯ

*Бочкарев Андрей Владимирович, доцент кафедры химии, ФГБОУ РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева*

*Жевнеров Алексей Валерьевич, доцент кафедры химии, ФГБОУ РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева*

*Демин Сергей Васильевич, старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии РАН*

*Аннотация.* В целях поиска оптимальных систем для промышленного разделения изотопов лития и получения меченых соединений биогенных элементов разработан метод расчета силовых постоянных комплексов металлов с макроциклическими лигандами путем численного дифференцирования. Исходными данными является энергия молекул, рассчитанная с помощью квантово-химических методов. Метод проверен на ряде простых молекул, для которых известны силовые постоянные.

**Ключевые слова:** химия, изотопы, макроциклы, силовые постоянные.

Разделение изотопов лития является актуальной задачей. В настоящее время существует большая потребность в изотопно-чистом  ${}^7\text{Li}$ . Также существует потребность в получении изотопно чистого магния для использования его в качестве метки в биологических и сельскохозяйственных исследованиях. Поэтому актуальной задачей является разработка химических методов разделения изотопов щелочных и щелочноземельных элементов.

Оптимальным выбором на сегодняшний день являются экстракционные методы разделения. Они основаны на организации процесса обмена между водным раствором соли металла и несмешивающейся с водой жидкой органической фазой. В качестве органической фазы используется обычно раствор в органическом растворителе веществ, образующих комплексы с катионом лития, в первую очередь макроциклов (краун-эфиров и криптандов).

Учитывая трудоемкость экспериментального определения коэффициента разделения изотопов, для поиска оптимальных систем целесообразно использовать расчетные квантово-химические методы. При этом направленный поиск оптимальных для целей разделения изотопов макроциклических лигандов требует расчета объективных величин, от которых зависят изотопные свойства комплексов и, в итоге, коэффициент

разделения изотопов. Практически расчеты коэффициентов разделения изотопов проводятся на основании вычисленных значений частот колебаний изотопных форм молекул. Однако частоты колебаний не обладают наглядностью и не являются параметрами, в которых можно толковать величину изотопных эффектов. В частности, для комплексов ионов металла с макроциклами следует учитывать большое число возможных конформаций, в виде которых комплекс существует в растворе. Так, для двух различных конформаций комплекса  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ -бензо-15-краун-5 (рис.) частоты колебаний, вносящих основной вклад (более 5%) в величину  $\ln\beta$ , существенно отличаются (табл.), при этом величина  $\ln\beta$  для этих конформаций практически одинакова (отличается на 2%).

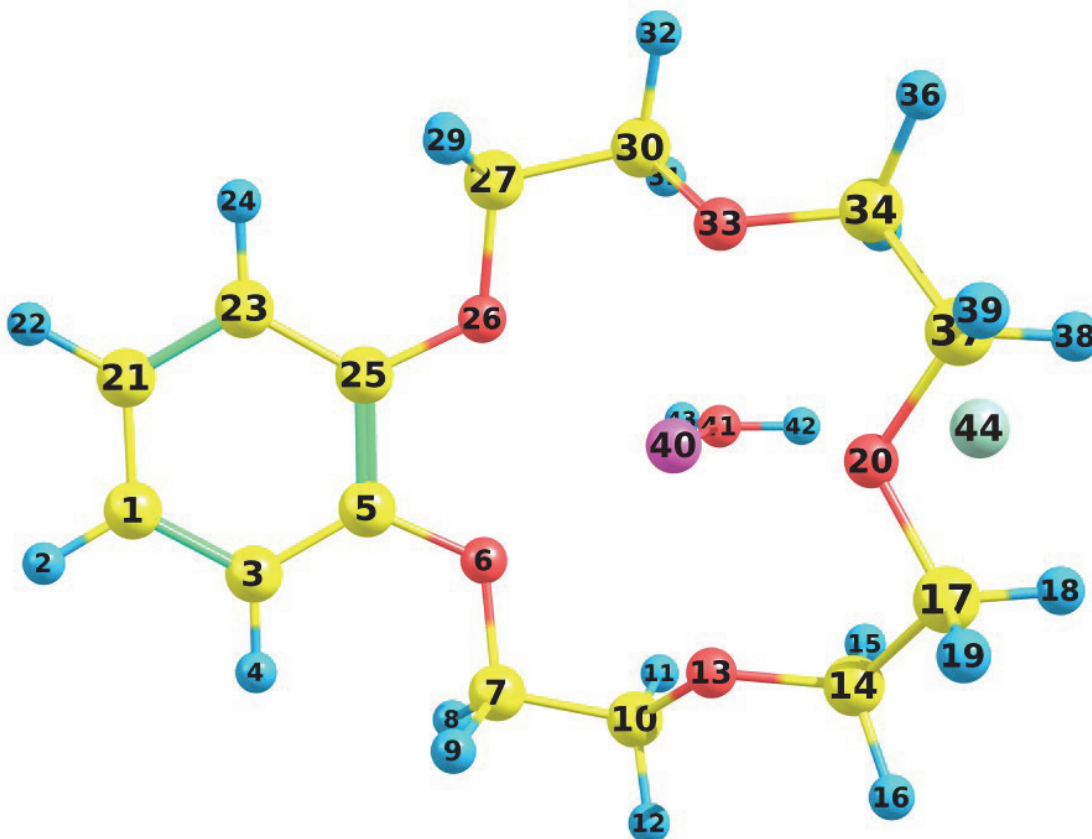


Рис. Комплекс  $\text{LiCl}$  с бензо-15-краун-5

Ясный физический смысл имеют силовые постоянные связей ион металла – лиганд в естественных (не в декартовых) координатах. Расчет силовых постоянных и последующий расчет частот в программе Firefly проводится в декартовых координатах с возможностью их перевода в естественные. Однако для циклических соединений как расчет силовых постоянных в естественных координатах, так и перевод их из декартовых весьма затруднителен. Дело в том, что в случае циклических соединений естественные координаты являются зависимыми, а сокращение набора координат до независимого приводит к тому, что силовые постоянные утрачивают физический смысл. Поэтому нами был предложен метод расчета силовых постоянных путем численного дифференцирования - нахождения

второй производной энергии по смещению иона-комплексообразователя от равновесного положения.

Таблица

**Вклады пар изотопных частот (в %) в величину  $\ln\beta$  для двух различных конформаций комплекса LiCl—H<sub>2</sub>O—бензо-15-краун-5. Частоты колебаний приведены в см<sup>-1</sup>**

Конформация 1 Энергия -1459.5441565920 Хартри	Конформация 2 Энергия -1459.5391633008 Хартри
500/478(36%), 513/509\,(7%), 504/500(7%), 320/314(7%), 309/302(7%), 286/280(6%), 270/266(5%)	527/504(41%), 501/495(11%), 299/291(9%), 544/540(7%)

Метод основан на следующем приближении. С использованием программного комплекса Firefly [1, 2] в базисе RHF/6-311++G<sup>\*\*</sup> рассчитывалась равновесная геометрия комплекса. Далее рассчитывалось уравнение прямой линии, соединяющей ион-комплексообразователь (Li<sup>+</sup> или Mg<sup>2+</sup>) с донорными атомами кислорода лигандов. Далее центральный ион смещался относительно равновесного положения в комплексе вдоль этой линии на расстояния  $2h$ ,  $h$ ,  $-h$  и  $-2h$ , и в каждой точке проводился расчет энергии комплекса. Именно таким образом проводится численный расчет силовых постоянных в программном комплексе Firefly, однако там используется численное дифференцирование по трем точкам. Величина параметра сдвига  $h$  была принята равной 0.0026 Å (в программном комплексе Firefly она составляет 0.01 Å).

Расчет силовых постоянных  $F_{\text{Li-O}}$  связи литий - донорный кислород проводился по формуле численного дифференцирования по пяти равноотстоящим точкам

$$F_{\text{Li-O}} = \frac{1}{12h^2}(-E_2 + 16E_1 - 30E_0 + 16E_{-1} - E_{-2}),$$

где  $E_0$  - энергия молекулы при геометрических параметрах, соответствующих равновесной конфигурации,  $E_2$ ,  $E_1$ ,  $E_{-1}$ ,  $E_{-2}$  - энергии, рассчитанные при величинах сдвига  $h$ ,  $2h$ ,  $h$ ,  $-h$  и  $-2h$ , соответственно. Данная формула имеет максимальную погрешность в пределах  $\frac{h^4}{90}E^0$ .

Проверка правильности расчета проведена для ряда простых молекул, для которых возможно легко рассчитать силовые постоянные в естественных координатах.

### Библиографический список

1. Alex A.Granovsky, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. // Journal of Computational Chemistry, 1993, v. 14, № 11, p. 1347-1363.