

## ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 539.196

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}$

М. М. Гафуров<sup>1</sup>, С. А. Кириллов<sup>2</sup>, К. Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, М. Б. Атаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

<sup>2</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

По данным спектров комбинационного рассеяния рассмотрены процессы сольватации катионов в системе перхлорат лития – диметилсульфоксид. Для суждения о сольватации рассчитаны временные корреляционные функции процесса колебательной релаксации молекул растворителя и с их использованием найдены времена модуляции колебаний  $\tau_w$ . Изменения параметров дефазировки и модуляции колебаний диметилсульфоксида свидетельствуют, что прочность сольватных комплексов в ионных растворах оказывается меньшей, чем прочность ассоциатов молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , связанных водородной связью.

The processes of solvation of cations in the lithium perchlorate–dimethyl sulfoxide system have been studied on the basis of the Raman spectrum data. To make a conclusion about solvation process, time correlation functions of the solvent molecule vibrational relaxation were calculated and consequently oscillation modulation times  $\tau_w$  were found. The latter helped determine the times of molecule interaction with cations. Changes in dephasing parameters and oscillation modulation of dimethyl sulfoxide show that solvate complexes in ionic solutions are less stable than the H-bonded  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  molecule associates.

Ключевые слова: спектры комбинационного рассеяния; колебательная дефазировка; временная корреляционная функция; диметилсульфоксид.

Keywords: Raman spectra; vibrational dephasing; time correlation function; dimethyl sulfoxide.

В работах [1–4] детально обсуждены физико-химические свойства и строение растворов солей лития в диметилсульфоне  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , новом электролите, перспективном для использования в среднетемпературных литий-ионных химических источниках тока. Диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  является ближайшим аналогом диметилсульфона, а потому сопоставление физико-химических свойств и строения растворов солей лития в этих растворителях вызывает особый интерес.

В настоящей статье приведены и обсуждены результаты исследований фазовых диаграмм, изотермы электропроводности, спектров комбинационного рассеяния (КР), структуры и динамики растворов перхлората лития в диметилсульфоксиде.

Диметилсульфоксид (Aldrich,  $\geq 98\%$ ) выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме. Полноту очистки контролировали по температуре плавления и кипения. Тригидрат перхлората лития (Новосибирск, «ч») дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводный перхлорат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре  $150^\circ\text{C}$  не менее 24 часов. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Фазовые диаграммы систем были получены методом дифференциального термического анализа на самодельном приборе. Масса образцов составляла  $\sim 2.5$  г. Измерения электропроводности проводились в ячейках с плоскопараллельными платиновыми электродами с помощью RLC измерителя Instek 821. Спектры КР жидких образцов возбуждали при помощи линии  $\lambda = 488$  нм аргоново-ионного лазера и регистрировали на приборе Senterra.

Фазовая диаграмма системы  $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}$  представлена на рис. 1. В случае перхлората лития взаимодействие соли с растворителем оказывается более

слабым. Устойчивое сольватное соединение содержит лишь две молекулы диметилсульфоксида и имеет состав  $\text{LiClO}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Соединения состава  $\text{LiClO}_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{LiClO}_4 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  неустойчивы и плавятся инконгруентно (рис. 1).

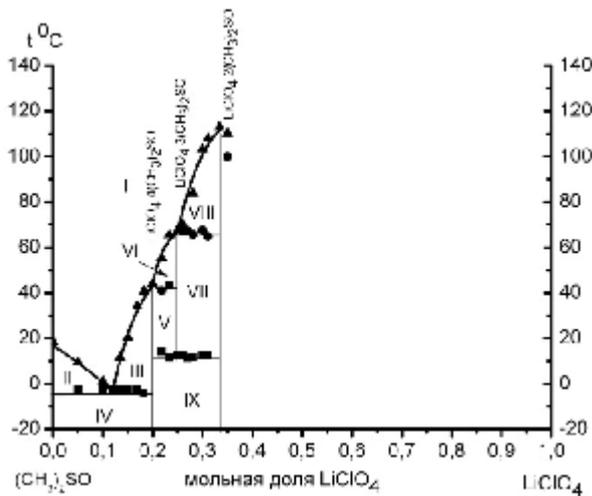


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{LiClO}_4-(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

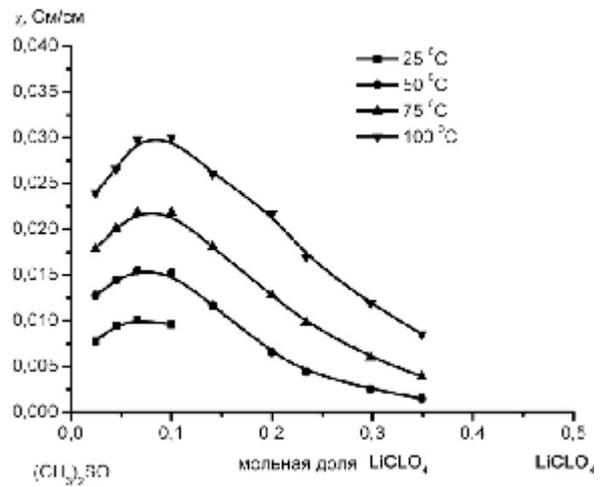


Рис. 2. Изотермы электропроводности системы  $\text{LiClO}_4-(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

На изотермах электропроводности раствора  $\text{LiClO}_4-(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  обнаруживаются отчетливые максимумы проводимости при концентрациях порядка 0.1 мол. доли солей (рис. 2). Это свидетельствует о том, что исследуемые системы ведут себя как растворы сильных электролитов.

Для суждения о строении жидкостей и о характере сольватации катионов в них будут привлечены сведения о динамике молекул в жидкостях, получаемые из анализа временных корреляционных функций (ВКФ)  $G(t)$ . Расчет ВКФ проводили путем фурье-преобразования изотропных спектров комбинационного рассеяния (КР)  $I(\nu)$  [6–8]:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu ,$$

(1)

где  $c$  – скорость света. Считали, что основной причиной уширения изотропной линии КР является колебательная дефазировка. При колебательной дефазировке взаимодействия частицы с ее окружением (возмущения) приводят к зависящим от времени изменениям (модуляции) колебательной частоты  $\Delta\omega = f(t)$  и к сбою фазы колебаний. Если колебательная частота со временем изменяется экспоненциально,  $G_{\omega}(t) = \exp(-t/\tau_{\omega})$ , где  $\tau_{\omega}$  – время модуляции, то ВКФ колебательной дефазировки описывается уравнением Кубо [9]:

$$-\ln G(t)/M_2 t_w^2 = \exp(-t/t_w) - 1 + t/t_w ,$$

(2)

где  $M_2 = \int n^2 I(\nu) d\nu / \int I(\nu) d\nu$  – второй момент колебательного спектра (дисперсия возмущения). В зависимости от времени возмущения ВКФ и спектры изменяются: при  $\tau_{\omega} \rightarrow 0$  (окружение частицы подвижно; возмущения слабы; взаимодействия неспецифичны) ВКФ дефазировки экспоненциальны, а спектры имеют лоренцеву форму; при  $\tau_{\omega} \rightarrow \infty$  (возмущения сильны, специфичны и направлены; молекула и окружение образуют жесткую квазирешетку) ВКФ дефазировки и спектры становятся гауссовыми. Еще одним параметром процесса служит время дефазировки  $\tau_v$ , которое определяется как интеграл от  $G(t)$ ,  $t_v = \int G(t) dt$ .

Для разделения сложных контуров КР на компоненты и расчета ВКФ применяли метод, описанный в [10, 11]. В нем использована модельная ВКФ

$$G_v(t) = \exp\{-(t^2 + t_1^2)^{1/2} - t_1\}/t_2\}$$

(3)

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – некоторые времена. Фурье-преобразование этой ВКФ может быть выполнено аналитически и дает выражение для контура линии в следующем виде:

$$I(n) = 2nc \exp(t_1/t_2)(t_1^2/t_2)K_1(x)/x,$$

(4)

где  $x = t_1[4p^2c^2(n - n_0)^2 + 1/t_2^2]^{1/2}$ ,  $n_0$  – волновое число максимума линии,  $n = 2$  при  $n_0 = 0$  и  $n = 1$  при  $n_0 \neq 0$ , а  $K_1(x)$  – модифицированная функция Бесселя второго рода. Этот метод широко применялся для обработки спектроскопических данных [16], в особенности для разделения перекрывающихся линий. Экспериментальный спектр, состоящий из  $i$  линий, моделируют набором  $i$  функций (4) и находят  $\tau_{1i}$  и  $\tau_{2i}$ . Затем для каждой  $i$ -й линии находят  $M_2$ , строят ВКФ по уравнению (3) и определяют значение  $\tau_0$ , при котором зависимости (2) и (3) совпадают.

Колебательный анализ молекулы диметилсульфоксида был проведен в [12]. Согласно ему, эта молекула принадлежит к точечной группе симметрии  $C_s$ , в соответствии с чем ее нормальные колебания подразделяются на 13 колебаний класса  $A'$  и 11 колебаний класса  $A''$ . Из-за низкой симметрии практически все колебания регистрируются и в спектрах комбинационного рассеяния (КР), и в спектрах ИК поглощения.

Из зарегистрированных нами спектров КР диметилсульфоксида и его ионных растворов следует, что наибольшие трансформации при сольватации претерпевает линия в области  $550-850 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебанию  $\nu_{10}$   $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Это согласуется с заключениями, сделанными при исследовании ионной ассоциации в [13]. Именно эта линия и была избрана для расчета временных корреляционных функций и анализа процесса сольватации.

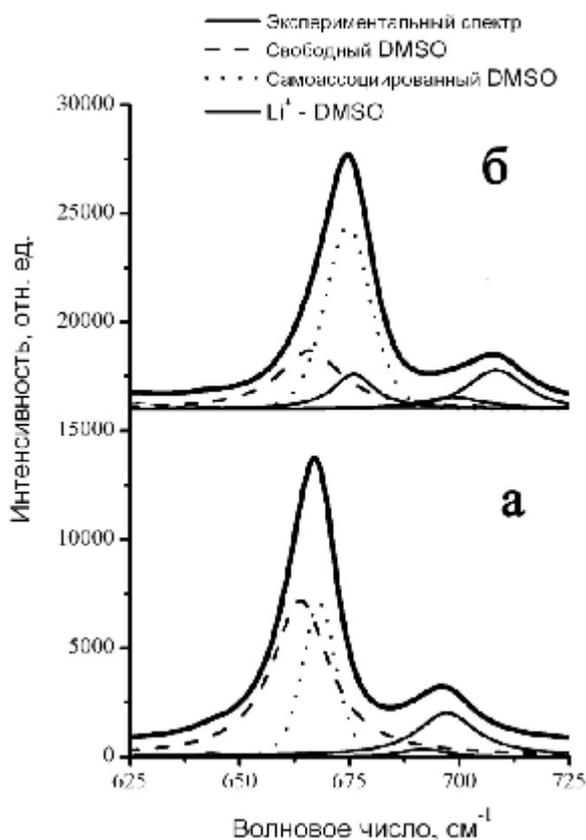


Рис. 3. Спектры КР в области колебания  $\nu_{10}$  диметилсульфоксида в индивидуальной жидкости (а) и в растворе  $0.2\text{LiClO}_4 - 0.8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (б) при температуре 353 К

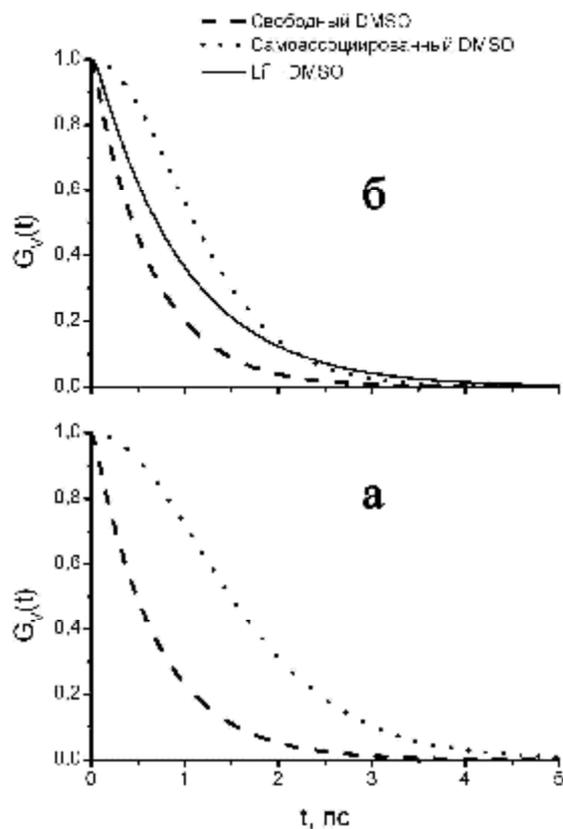


Рис. 4. Временные корреляционные функции дефазировки колебания  $\nu_{10}$  диметилсульфоксида в индивидуальной жидкости (а) и в растворе  $0.2\text{LiClO}_4 - 0.8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (б) при температуре 353 К

Как следует из литературных данных [14], диметилсульфоксид является жидкостью, ассоциированной за счет водородных связей между молекулами. Поэтому в его спектрах могут присутствовать линии, отвечающие как свободным, так и ассоциированным молекулам. Это обстоятельство также учитывалось при разложении спектров на компоненты и в расчетах ВКФ.

Результаты разложения спектров КР диметилсульфоксида и ионных растворов в области колебания  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO на компоненты представлены на рис. 3, а соответствующие временные корреляционные функции дефазировки колебания  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO – на рис. 4. Параметры дефазировки колебания  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO в диметилсульфоксиде и ионных растворах сведены в таблицу.

Как и следовало ожидать, линия в области 550–850 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебанию  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO в индивидуальном диметилсульфоксиде, является сложной и состоит из двух компонентов. Компонент при меньших волновых числах обладает практически лоренцевой формой линии, а форма линии компонента при больших волновых числах близится к гауссовой (рис. 3). В этом случае есть основания отнести первый компонент к свободным молекулам диметилсульфоксида, а второй – к ассоциированным. Соответственно, временные корреляционные функции для свободных и ассоциированных молекул диметилсульфоксида оказываются различными: первые ближе к экспоненциальным, а вторые – к гауссовым (рис. 4). Расчет времен модуляции показывает, что  $\tau_{\omega}$  для ассоциированных молекул на два порядка больше, чем для свободных молекул (см. таблицу). Таким образом, колебания ассоциированных молекул диметилсульфоксида претерпевают направленные возмущения за счет водородной связи.

Параметры дефазировки колебания  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO в системах LiClO<sub>4</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

Концентрация соли	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Свободный (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO						
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	663.86	664.26	664.69	665.83	666.04	668.51
$\tau_{\nu}$ , пс	0.69	0.479	0.62	0.68	0.63	0.56
$\tau_{\omega}$ , пс	0.025	0.020	0.020	0.018	0.017	0.015
$M_2$ , пс <sup>-2</sup>	59.17	109	83.17	82.28	94.5	118.16
Ассоциированный (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO						
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	668.05	667.29	669.16	673.46	674.64	675.9
$\tau_{\nu}$ , пс	1.67	1.23	1.1919	1.2513	1.2348	1.2460
$\tau_{\omega}$ , пс	3.28	2.48	2.52	2.60	2.78	2.04
$M_2$ , пс <sup>-2</sup>	0.69	1.28	1.35	1.23	1.24	1.30
Сольват Li <sup>+</sup> - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO						
$\nu$ , см <sup>-1</sup>		675.05	675.02	675.78	675.97	679.74
$\tau_{\nu}$ , пс		1.22	1.06	1.16	0.98	0.94
$\tau_{\omega}$ , пс		0.031	0.032	0.048	0.061	0.053
$M_2$ , пс <sup>2</sup>		26.9	30.35	18.7	17.65	21.4

В спектрах ионных растворов линия в области 550–850 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебанию  $\nu_{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, претерпевает дополнительное искажение электростатическим полем ионов и может быть разложена на три компонента, два из которых соответствуют свободным и ассоциированным молекулам диметилсульфоксида, а третий – молекулам диметилсульфоксида, входящим в сольватную оболочку ионов лития (рис. 3). Временные корреляционные функции колебания  $\nu_{10}$  молекул (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, входящих в сольватную оболочку ионов лития, промежуточны по сравнению с таковыми для свободных и ассоциированных молекул диметилсульфоксида (рис. 4). Расчет времен модуляции показывает, что значения  $\tau_{\omega}$  для молекул (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, входящих в сольватную оболочку ионов лития, также промежуточны между значениями  $\tau_{\omega}$  для ассоциированных и свободных молекул (см. таблицу).

Таким образом, можно сделать следующие заключения относительно динамики и строения сольватной оболочки ионов лития. Хотя диметилсульфоксид считается

хорошо сольватирующим растворителем [5], изменения параметров дефазировки и модуляции колебаний диметилсульфоксида свидетельствуют, что прочность сольватных комплексов в ионных растворах оказывается меньшей, чем прочность ассоциатов молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , связанных водородной связью. Эти наблюдения подтверждаются и анализом интенсивности компонентов линии, отвечающей колебанию  $\nu_{10}$   $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Оказывается, что в ионных растворах и в индивидуальном растворителе отношение интенсивностей линий ассоциированных и свободных молекул диметилсульфоксида неодинаково, и образование сольватных оболочек ионов лития происходит за счет свободных молекул растворителя (рис. 3).

Особый интерес представляет и то обстоятельство, что изменения параметров дефазировки и модуляции в известной степени коррелирует с фазовыми диаграммами систем соль лития – диметилсульфоксид. Для системы  $\text{LiClO}_4$ – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , в которой сольват  $\text{LiClO}_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  неустойчив, значения  $\tau_0$  для молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , входящих в сольватную оболочку ионов лития, близки к таковым для свободных молекул растворителя. Насколько общим является это наблюдение, покажут исследования других солевых систем на основе диметилсульфоксида.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (ГК 16.552.11.7092 и НОЦ ГК № 14.740.11.0803).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Formation of contact ion pairs and solvation of  $\text{Li}^+$  ion in sulfones: Phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics / D.O. Tretyakov, V.D. Prisiazhnyi, M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, S.A. Kirillov // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55. P. 1958–1964.
2. Фазовая диаграмма и строение растворов системы нитрат лития – диметилсульфон / М.Б. Атаев, М.М. Гафуров, М.Г. Какагасанов, С.А. Кириллов, В.Д. Присяжный, К.Ш. Рабаданов, Д.О. Третьяков // Доп. НАН України. 2010. Вып. 4. С. 134–139.
3. Сольватация ионов в системе  $\text{LiClO}_4$ – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  / Д.О. Третьяков, В.Д. Присяжный, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.И. Горобец, С.А. Кириллов // Вісн. Харківськ. нац. унів. 2010. № 895. Хімія. Вип. 18(41). С. 114–119.
4. Фазовые равновесия, ионная ассоциация и механизмы сольватации в системе  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  / М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, В.Д. Присяжный, Д.О. Третьяков, М.И. Горобец, С.А. Кириллов, М.Б. Атаев, М.Г. Какагасанов // Журн. физ. хим. 2011. № 85 (9). С. 1615–1620.
5. Xu K. Nonaqueous Liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. 2004. N 104. P. 4303–4418.
6. Rothschild W.G. Dynamics of molecular liquids. New York: Wiley, 1984.
7. Wang C.H. Spectroscopy of condensed media. Dynamics of molecular interactions. Orlando: Academic, 1985.
8. Oxtoby D.W. Dephasing of molecular vibrations in liquids // Adv. Chem. Phys. 1979. Vol. 40. P. 1–48.
9. Kubo R.A. Stochastic theory of line-shape and relaxation // G. ter Haar (Ed.), Fluctuations, relaxation and resonance in magnetic systems, Scottish Universities' Summer School 1961. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1962. P. 23–68.
10. Kirillov S.A. Time-correlation functions from band-shape fits without fourier transform // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 303. N 1–2. P. 37–42.
11. Kirillov S.A. Spectroscopy of interparticle interactions in ionic and molecular liquids: novel approaches // Pure Appl. Chem. 2004. Vol. 76. N 1. P. 171–182.
12. Forel M.T., Tranquil M. Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde- $d_6$  // Spectrochim. Acta. 1970. Vol. A26. P. 1023–1034.
13. Alia J.M., Edwards H.G.M., Lawson E.E. Preferential solvation and ionic association in lithium and silver trifluoromethanesulfonate solutions in acrylonitrile/dimethylsulfoxyde mixed solvent. A Raman spectroscopic study // Vibr. Spectr. 2004. Vol. 34. N 2. P. 187–197.
14. Kloss A.A. and Fawcett W.R. ATR-FTIR studies of ionic solvation and ion-pairing in dimethyl sulfoxide solutions of the alkali metal nitrates // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. Vol. 94(11). P. 1587–1591.

Поступила в редакцию 10.03.2012 г.  
Принята к печати 28.09.2012 г.

