02

Динамика сольватации ионов в бинарном растворителе акрилонитрил/диметилсульфоксид

© К.Ш. Рабаданов[1,2], М.А. Ахмедов[1,2], А.Г. Магомедова[1]

[1] Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия
[2] Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
Махачкала, Россия

e-mail: rksh83@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.
В окончательной редакции 28.02.2025 г.
Принята к публикации 04.03.2025 г.

Рассмотрены спектры комбинационного рассеяния растворов трифторметансульфонатов лития и натрия в бинарном растворителе акрилонирил (AN)-диметилсульфоксид. Установлено, что в сольватокомплексах $Li^+(AN)_x$ и $Na^+(AN)_x$ времена модуляции колебаний связи CN молекул акрилонитрила (τ_ω) оказываются намного большими, чем таковые для несвязанного акрилонитрила. Подобное соотношение между τ_ω для связанных и свободных молекул может рассматриваться как динамический критерий сольватации ионов в акрилонитрильных растворах.

Ключевые слова: сольватация, смешанный растворитель, колебательная дефазировка.

DOI: 10.61011/OS.2025.04.60530.7275-24

Введение

Проблема сольватации катионов в растворах представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения [1–3]. Колебательная спектроскопия дает большие возможности в изучении сольватации, позволяя, в частности, установить состав и оценить константы устойчивости сольватокомплексов [4–6]. Также спектроскопия позволяет исследовать взаимодействия катионов с растворителем на молекулярном уровне, выделяя характерные колебания, которые служат индикаторами специфических типов взаимодействий, таких как водородные связи, ион-дипольные и ион-ионные взаимодействия.

Кроме того, методы колебательной спектроскопии дают возможность характеризовать динамику частиц, образующих сольватокомплекс, в пикосекундном интервале времен [7–9], что существенно дополняет термодинамические данные.

В работах Перелыгина и Краузе было показано, что при растворении солей лития в пиридине и ацетоне форма линий комбинационного рассеяния (КР), отвечающих молекулам растворителя, ближе к лоренцевой, чем в отсутствие солей [10,11]. Подобное явление было обнаружено для растворов перхлората лития в диметилсульфоне [10]. Происходящее при этом уменьшение τ_ω, τ_V и рост M_2 были объяснены в терминах отсутствия специфической сольватации ионов лития в указанных растворителях [10]. Свидетельства образования прочных сольватных комплексов, в которых молекулы растворителя проводят достаточно много времени около ионов лития, а τ_ω велики, методами колебательной спектроскопии до сих пор не получены.

В настоящей работе приведены примеры, из которых следует, что в растворах трифторметансульфонатов (трифлатов) лития (LiTf) и натрия (NaTf) в бинарном растворителе акрилонирил(AN)-диметилсульфоксид(DMSO) молекулы AN связываются в сольватоком-плексы с Li^+ и Na^+, и в этих комплексах времена столкновения молекул AN с ближайшим окружением становятся значительно более частыми, чем в чистом растворителе.

Экспериментальные методы

Образцы растворов готовили из трифторметансульфоната лития (трифлат, Aldrich), трифторметансульфоната натрия (Aldrich, 99.995 %), диметилсульфоксида (Aldrich, безводный, 99.8 %, вода < 0.005 %) и акрилонитрила (Aldrich, > 99 %). Исходные продукты были использованы в том виде, в котором были куплены.

Исследования спектров КР солевых систем проводились на конфокальном КР-микроскопе Senterra (Bruker, Германия). Параметры измерения спектров следующие: длина волны возбуждающего лазера — 532 nm, мощность лазера — 20 mW, апертура — щель $50 \times 1000\,\mu$m, спектральный диапазон — $50 - 3700\,\mathrm{cm}^{-1}$ с разрешением $3 - 5\,\mathrm{cm}^{-1}$, используемый объектив микроскопа — $20\times$, число сканов — 20, время интегрирования каждого скана — 20 s. Разделение сложных контуров колебательных полос на индивидуальные составляющие осуществлялось с использованием стандартного программного пакета OPUS 6.0. Форма полос аппроксимировалась кри-

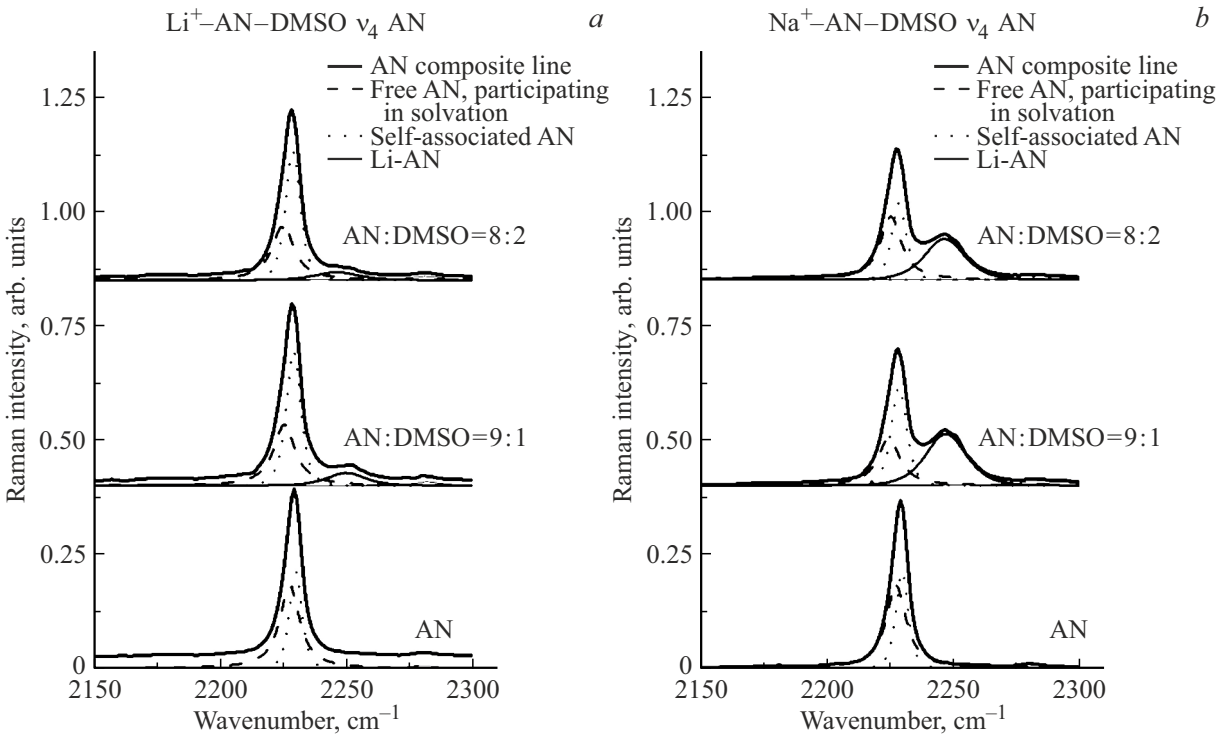


Рис. 1. Спектры КР колебания ν_4 связи C-N акрилонитрила в растворах трифлата лития (a) и натрия (b) в бинарной системе AN-DMSO.

выми вида свертки функций Гаусса и Лоренца. Подгонку расчетных кривых и исходного спектра с минимизацией абсолютной ошибки проводили по методу Левенберга-Марквардта. Расхождение между расчетной и реальной кривой составило 5 – 10 % в зависимости от отношения сигнал/шум при записи исходного спектра. Съемка всех спектров производилась при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

В работе [11] путем анализа интегральных интенсивностей линий было показано, что в смешанном растворителе катионы обладают максимальным координационным числом 4, причем в зависимости от соотношения AN-DMSO количество молекул растворителей, окружающих катионы, изменяется. Катионы натрия не обнаруживают тенденции к преимущественной координации молекул того или иного растворителя, тогда как сольватация катионов лития молекулами диметилсульфоксида оказывается предпочтительной.

Для анализа была избрана линия акрилонитрила при 2228 cm^{-1}, которая соответствует валентному колебанию $\nu_4(A')$ связи C-N [11–15], наиболее чувствительному к координации катионами. Степень деполяризации ρ этой линии в условиях цилиндрического возбуждения составляет 0.3 [16]. Это меньше значения 0.2, характерного для обычной девяностоградусной схемы возбуждения, т.е. различиями между неполяризованным и изотропным спектром КР в первом приближении можно пренебречь.

Одним из методов изучения динамики молекул в жидкости является анализ временных корреляционных функций (ВКФ) $G(t)$, получаемых путем фурье-преобразования изотропных спектров КР $I(\nu)$ [17–23]:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \exp(2\pi i c \nu t) d\nu, \qquad (1)$$

где c — скорость света. Принято считать, что основной причиной уширения изотропной линии КР является колебательная дефазировка. При колебательной дефазировке взаимодействие частицы с ее окружением (возмущение) приводит 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 τ_ω — время модуляции, то ВКФ колебательной дефазировки описывается [19] уравнением Кубо:

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

где $M_2 = \int \nu^2 I(\nu) d\nu / \int I(\nu) d\nu$ — второй момент колебательного спектра (дисперсия возмущения). В зависимости от времени возмущения ВКФ и спектр изменяются: при $\tau_\omega \to 0$ (окружение частицы подвижно, возмущения слабы, взаимодействия неспецифичны) ВКФ дефазировки экспоненциальны, а спектры имеют лоренцеву форму; при $\tau_\omega \to \infty$ (возмущения сильны, специфичны и

Числа сольватации, спектроскопические характеристики и параметры дефазировки для систем NaTf-AN-DMSO и LiTf-AN-DMSO

Параметр	AN	AN:DMSO=9:1	AN:DMSO=8:2	AN:DMSO=9:1	AN:DMSO=8:2	AN:DMSO=9:1	AN:DMSO=8:2
				$c_{Na^+} \sim 1.44\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$c_{Li^+} \sim 1.32\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
$\overline{n}_{AN}$				2.53	2.07	0.93	0.48
$\overline{n}_{DMSO}$				0.80	1.66	1.00	2.01
„Свободный“ растворитель							
ν, cm^{-1}	2227.5	2226.2	2225.7	2224.6	2224.4	2225.3	2224.8
M_2, ps^{-2}	21.4	25.3	24.3	19.9	15.72	21.9	20.8
τ_V, ps	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
τ_ω, ps	0.042	0.036	0.037	0.049	0.059	0.044	0.046
$I_{\text{инт}}$, arb. units	2.6	3.8	3.4	1.6	1.5	2.0	1.9
Растворитель, связанный водородной связью							
ν, cm^{-1}	2229.8	2228.96	2228.6	2228.6	2228.3	2229.0	2228.7
M_2, ps^{-2}	0.42	0.42	0.46	0.66	0.69	0.68	0.58
τ_V, ps	2.5	2.5	2.4	2.0	1.9	2.1	2.1
τ_ω, ps	1.9	1.96	1.9	1.5	1.4	1.2	1.7
$I_{\text{инт}}$, arb. units	1.4	1.7	1.65	1.82	1.8	2.4	2.3
Растворитель, связанный в сольватный комплекс							
ν, cm^{-1}				2247.2	2246.5	2249.8	2246.1
M_2, ps^{-2}				3.72	3.71	3.88	3.72
τ_V, ps				0.77	0.76	0.80	0.73
τ_ω, ps				0.93	0.99	0.69	1.32
$I_{\text{инт}}$, arb. units				2.4	2.0	0.6	0.4

направлены, молекула и окружение образуют жесткую квазирешетку) ВКФ дефазировки и спектры становятся гауссовыми. Еще одним параметром процесса служит время дефазировки τ_V, которое определяется как интеграл от $G(t)$:

$$\tau_V = \int G(t)dt.$$

Анализ контура линии акрилонитрила при $2228\,\text{cm}^{-1}$ в системе AN-DMSO свидетельствует о наличии двух компонент. Одна из них, расположенная при меньших волновых числах, имеет форму, близкую к лоренцевой (рис. 1, штриховая линия), а вторая, расположенная при больших волновых числах, по форме близка к гауссовой (рис. 1, пунктирная линия). Параметры дефазировки для них значительно различаются (таблица). Исходя из того, что для первой линии τ_ω гораздо меньше, чем для второй, можно заключить, что линия при меньших волновых числах соответствует свободным молекулам AN, а линия при больших волновых числах — ассоциатам $(\text{AN})_x$, связанным водородной связью [24]. При этом видно, что при добавлении DMSO к чистому акрилонитрилу контур линии мало изменяется, что подтверждается близостью значений параметров дефазировки (таблица).

В спектроскопических исследованиях ацетонитрила высказывалось мнение, согласно которому линия в области валентных колебаний связи C-N является огибающей основного тона и горячей полосы [25]. Если бы это было справедливо для акрилонитрила, то механизм уширения для переходов $1 \to 0$ и $2 \to 1$ должен был бы быть одинаков, время модуляции — одним и тем же, а форма линий — идентичной. Это не соответствует данным вычислений (таблица), а потому предположение о присутствии в спектрах акрилонитрила горячей полосы не находит подтверждения.

При добавлении к системе AN-DMSO солей лития или натрия в области валентных колебаний $\nu_4(A')$ связи C-N появляется новая компонента при больших волновых числах ($2247\,\text{cm}^{-1}$). Она отвечает колебаниям молекул акрилонитрила, сольватирующих катионы Li^+ и Na^+. Кроме этого, наблюдается перераспределение интенсивностей для компонент линии акрилонитрила.

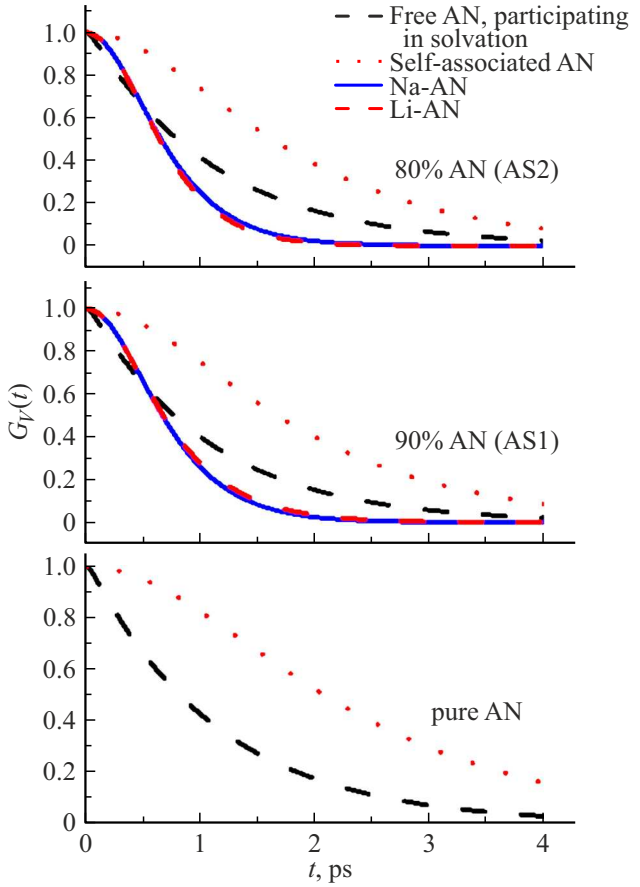


Рис. 2. Временные корреляционные функции дефазировки колебания ν_4 связи C-N акрилонитрила в растворах трифлата лития и натрия в бинарной системе AN-DMSO.

Анализируя происходящие изменения интенсивностей, можно сделать вывод, что при сольватации расходуется свободный AN (значение интенсивности уменьшается), а количество ассоциированного AN не изменяется. Это вполне логично, если учесть, что в образовании сольватов термодинамически более выгодно участие свободных молекул акрилонитрила, а не разрушение ассоциатов. Согласно измерениям, проведенным в работе [11], среднее координационное число (число сольватации) ионов лития не превышает единицы. Интересно, что сольватирующая способность у диметилсульфоксида гораздо больше, чем у акрилонитрила. Числа сольватации по диметилсульфоксиду в системе AN-DMSO составляют 3.5–4 [11]. На рис. 2 представлены временные корреляционные функции для исследуемых систем, а в таблице сведены их параметры. Оказывается, что значения τ_ω для колебаний молекул акрилонитрила, сольватирующих катионы Li^+ и Na^+, намного превышают соответствующие значения для колебаний несвязанного акрилонитрила. Как видим, сольватация катионов может рассматриваться как направленное взаимодействие катионов с атомом азота связи C-N молекулы акрилонитрила. Подобное соотношение между τ_ω для связанных и свободных молекул дает динамический критерий сольватации ионов в акрилонитрильных растворах.

Выводы

В данной работе представлен новый подход к оценке сольватации ионов лития и натрия в бинарном растворителе акрилонитрил-диметилсульфоксид на основе анализа времени модуляции (τ_ω) колебаний CN-связи молекул акрилонитрила. Полученные данные показывают, что время модуляции может служить динамическим критерием, позволяющим количественно оценивать устойчивость и направленность сольватных комплексов. Этот метод может быть полезен в исследованиях неводных электролитов для улучшения характеристик аккумуляторов и других электрохимических устройств. Работа закладывает основы для дальнейших исследований, ориентированных на применение этого критерия в различных системах.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00247, https://rscf.ru/project/23-23-00247

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Xing, S. Bliznakov, L. Bonville et al. Electrochem. Energy Rev., **5**, 14 (2022). DOI: 10.1007/s41918-022-00131-z
[2] K. Xu. Chem. Rev., **104** (10), 4303 (2004). DOI: 10.1021/cr030203g
[3] E. Quartarone, P. Mustarelli. J. Electrochem. Soc., **167**, 050508 (2020). DOI: 10.1149/1945-7111/ab63c4
[4] I.S. Perelygin. In: *Ionic Solvation*, ed. by G.A. Krestov (Ellis Horwood, Chichester, 1994). P. 100.
[5] J.M. Alía. In: *Handbook of Raman Spectroscopy*, eds. I.R. Lewis, H.G.M. Edwards (Marcel Dekker, N.Y., 2001). P. 617.
[6] W. Henderson, M.L. Helm, D.M. Seo, P. Trulove, H.D. De Long, O. Borodin. J. Electrochem. Soc., **169**, 060501 (2022). DOI: 10.1149/1945-7111/ac71d4
[7] S. Hervø-Hansen, J. Heyda, M. Lund, N. Matubayasi. Phys. Chem. Chem. Phys., **24** (5), 3238 (2022). DOI: 10.1039/d1cp04129k
[8] И.С. Перелыгин, А.С. Краузе. Хим. физ., **7** (9), 1231 (1988). [I.S. Perelygin, A.S. Krauze. Chem. Phys. (Russ. Ed.), **7** (9), 1231 (1988)].
[9] И.С. Перелыгин, А.С. Краузе. Хим. физ., **8** (8), 1043 (1989). [I.S. Perelygin, A.S. Krauze. Chem. Phys. (Russ. Ed.), **8** (8), 1043 (1989)].
[10] D.O. Tretyakov, V.D. Prisiazhnnyi, M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, S.A. Kirillov. J. Chem. Eng. Data, **55** (5), 1958 (2010). DOI: 10.1021/je9010123

[11] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, E.E. Lawson. Vib. Spectrosc., **34** (2), 187 (2004). DOI: 10.1016/j.vibspec.2003.09.001
[12] Y. Hamada. J. Univ. Air, **10**, 133 (1992).
[13] M.Yu. Skripkin, P. Lindqvist-Reis, A. Abbasi, J. Mink, I. Persson, M. Sandstrom. RSC Dalton Trans., **2004** (23), 4038 (2004). DOI: 10.1039/B413486A
[14] R. Semino, G. Zaldívar, E. Calvo, D. Laria. J. Chem. Phys., **141** (21), 214509 (2014). DOI: 10.1063/1.4902837
[15] P. Kannan, N. Karthick, A. Mahendraprabu, R. Shanmugam, A. Elangovan, G. Arivazhagan. J. Mol. Struct., **1139**, 196 (2017). DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.036
[16] F. Halverson, R.F. Stamm, J.J. Whalen. J. Chem. Phys., **16** (8), 808 (1948). DOI: 10.1063/1.1747000
[17] W.G. Rothschild. *Dynamics of Molecular Liquids* (Wiley, N.Y., 1984). 413 p.
[18] C.H. Wang. *Spectroscopy of Condensed Media. Dynamics of Molecular Interactions* (Academic, Orlando, 1985). 352 p.
[19] D.W. Oxtoby. Adv. Chem. Phys., **40**, 1 (1979). DOI: 10.1002/9780470142561.ch1
[20] R.A. Kubo. In: *Scottish Universities' Summer School 1961* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962). P. 23.
[21] M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov. Spectrochim. Acta A, **22**, 124840 (2024). DOI: 10.1016/j.saa.2024.124840
[22] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, С.Ш. Махмудов. Опт. и спектр., **128** (11), 1646 (2020). [M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, M.B. Ataev, S.Sh. Makhmudov. Opt. Spectrosc., **128** (11), 1778 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50167.111-20].
[23] S.A. Kirillov. Pure Appl. Chem., **76** (1), 171 (2004). DOI: 10.1351/pac200476010171
[24] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, W.R. Fawcett, T.G. Smagala. J. Phys. Chem., **111** (5), 793 (2007). DOI: 10.1021/jp0663210
[25] О.Н. Калугин, Д.А. Нерух, С.А. Еременко, А.В. Ванькевич, А.Г. Нерух. Журн. неорг. хим., **41** (2), 261 (1996). [O.N. Kalugin, D.A. Nerukh, S.A. Eremenko, A.V. Van'kevich, A.G. Nerukh. Russ. J. Inorg. Chem., **41**, 256 (1996)].