А 02.00.04
Г-122

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅՈՒՆ
ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԼԻԱՆԱ ՍԵՐԳԵՅԻ ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

ԼԻԹԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ.00.04 – "Ֆիզիկական քիմիա" մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Երևան – 2004

РЕСПУБЛИКА АРМЕНИЯ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ НАН РА им. А.Б.НАЛБАНДЯНА

ГАБРИЕЛЯН ЛИАНА СЕРГЕЕВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – "физическая химия"

Ереван – 2004

© National Library of Armenia OCR by Portmind

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ԵՊՀ քիմիական ֆակուլտետում

Գիտական ղեկավար՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր Շ.Ա. Մարգարյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր Պ.Ս. Ղուկասյան

քիմիական գիտությունների դոկտոր Ա.Փ. Ենգոյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2004 թ. ապրիլի 8-ին, ժամը 14^{00}-ին ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի 017 Մասնագիտական խորհրդի նիստում (375044, Երևան, Պ.Սևակի փ., 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՔՖԻ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2004թ մարտի 5-ին

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
քիմ. գիտ. թեկնածու Հ.Գ. Հակոբյան

Тема диссертации утверждена на химическом факультете ЕГУ

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Ш.А. Маркарян

Официальные оппоненты: доктор химических наук П.С. Гукасян

доктор химических наук А. П. Енгоян

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии НАН РА

Защита диссертации состоится "8" апреля 2004 г в 14^{00} часов на заседании Специализированного совета 017 Института Химической физики НАН РА (375044, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Химической физики НАН РА.

Автореферат разослан "5" марта 2004 г.

Ученый секретарь Специализированного совета, кандидат хим. наук А.Г. Акопян

983 - 2004

Актуальность темы. Растворы литиевых солей в диполярных апротонных растворителях представляют особый интерес для развития химических источников тока нового поколения с литиевым анодом. Знание структуры растворов солей лития в апротонных растворителях одно из важнейших факторов для описания и предсказания электрохимического поведения электролитов. Структура неводных растворов электролитов довольно сложна и требует исследований с применением различных экспериментальных и теоретических методов. Так как батарея является активной взаимодействующей системой, многие проблемы, возникающие в литиевых батареях и связанные с жидкой фазой, обусловлены взаимодействиями между компонентами растворов электролитов. Основой современных исследований таких систем является изучение и установление характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя на молекулярном уровне.

Исследование физико-химических свойств растворов солей лития в диалкилсульфоксидах имеет большое теоретическое и практическое значение. Несмотря на то, что диметилсульфоксид (ДМСО) является одним из растворителей с довольно высокой диэлектрической проницаемостью, который используется в литиевых элементах, многие вопросы, связанные со строением этих растворов, до сих пор не выявлены. Очевидно, что использование различных методов с одной стороны, а также рассмотрение его ближайшего гомолога, до сих пор не исследованного, диэтилсульфоксида (ДЭСО) позволит выявить общую картину существующих взаимодействий в растворах солей лития в апротонных растворителях.

Для более глубокого понимания строения и физико-химических процессов, происходящих в растворах электролитов, необходимо наряду с экспериментальными методами использовать также теоретические методы. Для детального исследования структурных особенностей и свойств растворов нами, помимо классических физико-химических методов (кондуктометрия, вискозиметрия, денсиметрия) были использованы методы молекулярной спектроскопии, а также спектроскопия диэлектрической релаксации, направленные на исследование сольватационных взаимодействий и структуры диметилсульфоксидных и диэтилсульфоксидных растворов нитрата, перхлората и хлорида лития.

Кроме того, анализ этих же объектов теоретическими квантово-химическими *(ab initio)* методами дал возможность раскрыть механизм ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий, проследить взаимосвязь между структурными и спектральными характеристиками исследуемых систем.

Цель работы.

Целью настоящей диссертационной работы является:

Изучение ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в растворах нитрата, перхлората и хлорида лития в диметилсульфоксиде и диэтилсульфоксиде с применением различных физико-химических методов.

© National Library of Armenia

В задачу исследования входило:

- выявление различных ассоциативных форм в сульфоксидных растворах,
- определение динамических, структурных и спектральных параметров,
- установление сольватации анионов в сульфоксидных растворах солей лития,
- количественная оценка вкладов различных типов взаимодействий с применением компьютерных программ по разложению спектральных линий.

Научная новизна.

- Впервые исследована структура чистого диэтилсульфоксида методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, Раман-спектроскопии, а также спектроскопии диэлектрической релаксации.
- С помощью компьютерных программ показано наличие различных ассоциатов в диалкилсульфоксидных растворах; экспериментальным путем показано, что в чистом диэтилсульфоксиде ассоциация осуществляется не только за счет диполь-дипольных взаимодействий, но и за счет водородной связи; показано, что эти образования сосуществуют и в растворах солей лития.
- Были исследованы межмолекулярные взаимодействия в диалкилсульфоксидных растворах перхлората, хлорида и нитрата лития с помощью как классических физико-химических (вискозиметрия, электропроводность, денсиметрия), так и методами молекулярной спектроскопии (^{1}H ЯМР, УФ, ИК и Раман).
- Установлено, что в диметил- и диэтилсульфоксидных растворах хлорид-анионы сольватируются сильнее, чем нитрат и перхлорат-анионы. Показана возможность участия водородов в α-положении сульфоксидов при сольватации анионов.
- Метод спектроскопии диэлектрической релаксации (СДР) был применен для исследования сульфоксидных растворов солей лития. Установлено, что низкочастотная релаксация в СДР-спектрах обусловлена сольватно-разделенными ионными парами.
- С помощью компьютерной программы Gaussian 98 рассчитаны структурные, энергетические характеристики и теоретические колебательные частоты молекул ДМСО и ДЭСО, а также их комплексов с ионом лития. На основе сравнения теоретических и экспериментальных частот сделаны отнесения основных колебаний.

Практическая ценность.

Выявленные в работе закономерности могут быть использованы для прогнозирования свойств растворов сульфоксидов, а также представлять интерес для развития теории растворов электролитов. Экспериментально доказанное наличие различных типов ассоциатов может быть использовано

при выборе концентрационных областей. Диэтилсульфоксид может быть использован в качестве нового апротонного растворителя в литиевых батареях.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 8-ой Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 8-11 октября 2001 г.); Юбилейной научной сессии, посвященной 40-летию основания Института химической физики им. А.Б.Налбандяна Национальной Академии Наук РА "Новые проблемы химической физики" (Ереван, 7-11 октября 2002г.); 6th World Congress of Theoretically Oriented Chemists WATOC'02 (Lugano, 2002).

Публикации. По полученным данным опубликовано 8 работ, в том числе 5 статей и 3 тезиса.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и расчетной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы, включающего 161 наименования. Работа изложена на 134 страницах, содержит 31 рисунок и 17 таблиц.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Разложение спектральных (ИК и Раман) полос в растворах сульфоксидов позволило выявить наличие различных типов молекулярных образований. На основе сравнения теоретических и экспериментальных частот сделаны отнесения основных колебаний.
- Участие метиленовых групп диэтилсульфоксида в процессах сольватации экспериментально подтверждено применением физико-химических методов.
- С помощью методов ^{1}H ЯМР, УФ-спектроскопии, диэлектрической релаксации, измерений электропроводности, вязкости и плотности изучена сольватация хлорида, нитрата и перхлората лития в растворах диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида. На основании концентрационных зависимостей этих физико-химических параметров сделано заключение о различной способности аниона к сольватации молекулами ДМСО и ДЭСО. Спектры диэлектрической релаксации выше указанных растворов описываются двумя компонентами. Показано, что низкочастотная релаксация обусловлена сольватно-разделенными ионными парами, а высокочастотная – практически невозмущенным растворителем.
- С помощью компьютерной программы Gaussian 98 впервые рассчитаны структурные и энергетические характеристики молекулы ДЭСО и комплексов Li^+(ДЭСО). Под воздействием иона лития в значительной степени удлиняется S=O связь. Результаты переноса заряда с кислорода на ион лития в комплексах подтверждают преимущественно донорно-акцепторный характер связи Li^+–O.

© National Library of Armenia

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе приводится литературный обзор, где обсуждаются особенности растворов солей лития в апротонных растворителях, используемых в литиевых химических источниках тока. Приводятся имеющиеся в литературе работы, посвященные изучению проводимости, комплексообразования и сольватации солей лития в некоторых апротонных растворителях или в смеси таких растворителей, используемых в литиевых батареях.

Обоснован выбор диалкилсульфоксидов в качестве апротонных растворителей, рассмотрены имеющиеся в литературе данные об ассоциативной структуре диметил- и диэтилсульфоксида.

В литературном обзоре обсуждаются также современные физико-химические методы (денсиметрия, оптические методы исследования, спектроскопия диэлектрической релаксации, а также теоретические методы: разложение спектральных полос и квантово-химические методы), которые используются для исследования сольватационных процессов в растворах.

Второй раздел посвящен описанию методов очистки реагентов, а также методик экспериментальных и теоретических исследований: денсиметрии, вискозиметрии, ^{1}H ЯМР, УФ, ИК-ФП (FT-IR), Раман, ДР-спектроскопии, квантово-химических расчетов по программам HyperChem и Gaussian 98.

Краткое содержание третьего раздела приводится ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сольватация хлорида, нитрата и перхлората лития в сульфоксидах

Данная глава посвящена исследованию сольватации хлорида, нитрата и перхлората лития в сульфоксидных растворах.

^{1}H ЯМР исследование растворов ДЭСО, в отличие от ДМСО, с методологической точки зрения является более информативным. В этом случае величина разности химических сдвигов α-метиленовой и метильной групп ДЭСО $\delta_{CH_2-CH_3}$ является более точной мерой для выявления специфических межмолекулярных взаимодействий и сольватационных эффектов без применения стандартов. На рис. 1 представлена зависимость $\delta_{CH_2-CH_3}$ от концентрации соли для хлорида, нитрата и перхлората лития в ДЭСО. Как видно из этого рисунка, с увеличением концентрации соли до 3моль/л происходит монотонное увеличение величины $\delta_{CH_2-CH_3}$. Наибольший сдвиг наблюдается в случае растворов хлорида лития ($\Delta\delta_{CH_2-CH_3} \approx 0.22$ м.д.). Общий сдвиг в слабое поле можно объяснить одновременной сольватацией, как катиона-лития, так и аниона X^- (Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-).

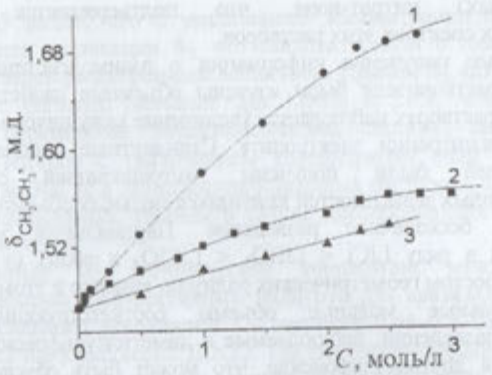
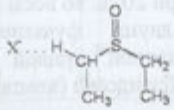


Рис. 1. Зависимость разности химических сдвигов метильной и метиленовой групп ДЭСО от концентрации растворов LiCl (1), $LiNO_3$ (2) и $LiClO_4$ (3) в ДЭСО.

Координация лития с ДЭСО, которая происходит через атом кислорода (Li^+... O=S) приводит к дезэкранированию в большей степени протонов метиленовых групп, и следовательно, к увеличению величины $\delta_{CH_2-CH_3}$.

К такому же эффекту приведет и взаимодействие аниона (X^-) с сульфоксидом по типу:



С увеличением концентрации соли ион-ионные взаимодействия начинают конкурировать с ион-молекулярными взаимодействиями, и поэтому при больших концентрациях соли $\delta_{CH_2-CH_3}$ изменяется незначительно. Из сравнения кривых на рис. 1 видно, что хлорид-ион по сравнению с другими анионами более эффективно сольватируется.

Этот вывод подтверждается также данными измерений электропроводности, проведенных нами для растворов ДМСО и ДЭСО, а также из значений вальденовского произведения ($\kappa\eta/c_{соли}$). Из сравнения приведенных величин заключили, что концентрация ионов NO_3^- (ClO_4^-), свободных от сольватной оболочки (точнее, минимально сольватированных), больше, что и обусловливает их большую электропроводность, в сравнении с хлорид-ионом.

Изучение электронных спектров $LiNO_3$ в ДМСО и ДЭСО показало, что с повышением концентрации соли до 3 моль/л наблюдается смещение максимума полосы поглощения перехода $n \rightarrow \pi^*$ в сторону коротких волн: от 314 до 308 нм для растворов ДМСО и от 315 до 303 нм для растворов ДЭСО. Отсутствие корреляции между величинами экстинкции ε_{max} и концентрации указывает на возможность присутствия нескольких форм (свободных и

© National Library of Armenia

ассоциированных) нитрат-иона, что подтверждается исследованием колебательных спектров этих растворов.

С целью получения информации о взаимодействии растворенного вещества и растворителя были изучены объемные свойства растворов. В исследуемых растворах наблюдается увеличение кажущихся мольных объемов с ростом концентрации электролита. Стандартные парциальные мольные объемы солей были получены экстраполяцией соответствующих концентрационных зависимостей кажущихся мольных объемов электролитов в растворе на бесконечное разведение. Парциальный мольный объем увеличивается в ряду $LiCl < LiNO_3 < LiClO_4$ в обоих сульфоксидах, что согласуется с ростом геометрических радиусов анионов в этом ряду.

Парциальные мольные объемы соответствующих солей при бесконечном разведении, наблюдаемые в диметилсульфоксидных растворах, больше, чем в диэтилсульфоксиде, что может быть обусловлено большей сжимаемостью ДЭСО (электрострикцией) под действием электростатического поля растворенных ионов.

Диэлектрическая релаксация сульфоксидных растворов солей лития

Данная глава посвящена исследованию структуры и динамики сульфоксидных растворов солей лития методом спектроскопии диэлектрической релаксации.

В проведенных нами исследованиях ДР-спектры растворов солей лития ($LiClO_4$, $LiNO_3$, LiCl) в ДЭСО при 20 °С во всем концентрационном интервале (0.02<C<1M) описываются двумя функциями (с вычетом вклада электропроводности) низкочастотной кривой Дебая (компонент C_2) и высокочастотной кривой Коула-Дэвидсона (компонент C_1) (рис. 2).

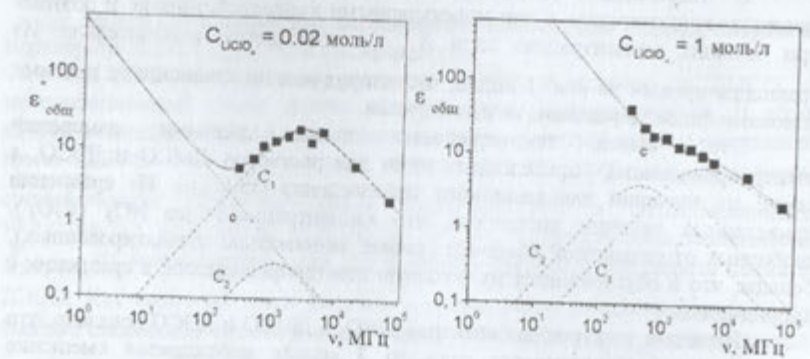


Рис.2. СДР-спектры растворов солей лития в ДЭСО при 20 °С.
с – вклад электропроводности; C_1 и C_2 – спектральные компоненты.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации соли в ДЭСО увеличивается сила релаксации S_2, что свидетельствует о том, что данный компонент обусловлен растворенным веществом. Причем S_2, как и в растворах в ДМСО, имеет большее значение для $LiNO_3$ и LiCl, чем для $LiClO_4$. Динамическим параметром, характеризующим систему, является время релаксации τ_2, которое с увеличением концентрации соли изменяется в пределах от 100 до 300 пс в диметилсульфоксидных растворах, и от 140 до 370 пс в диэтилсульфоксидных, причем в случае кислородсодержащих анионов имеет большее значение.

Рассчитанный из эмпирической корреляции между временем релаксации, вязкостью и эффективным радиусом для квазижестких молекул $r_{эфф,2}$ для спектрального компонента C_2 составил 0.48–0.5 нм в растворах ДМСО и 0.5–0.52 нм в растворах ДЭСО. Так как рассчитанный эффективный радиус намного больше, чем ионные радиусы соответствующих солей (0.25 нм для LiCl, 0.28 нм для $LiNO_3$), то данный спектральный компонент не может быть обусловлен несольватированными контактными ионными парами. Возможно, что молекулы растворителя также имеют вклад в низкочастотную релаксацию, т.е. последняя обусловлена сольватно-разделенными ионными парами.

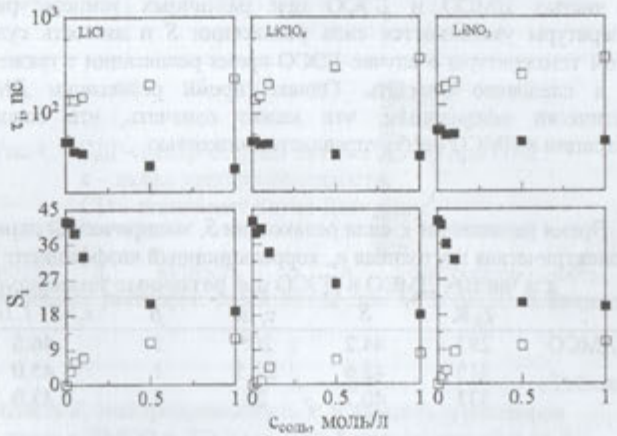


Рис. 3. Зависимость релаксационных параметров S_1 и τ_1 от концентрации солей лития в ДЭСО. Символы для спектральных компонент: ■-C_1, □-C_2.

Высокочастотная релаксация обусловлена чистым растворителем. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации растворов наблюдается снижение S_1 и τ_1. Одновременно значение эмпирического параметра β изменяется от 0.88 (для чистого ДЭСО) до 0.73; 0.65; 0.6 соответственно для 1M растворов LiCl, $LiClO_4$ и $LiNO_3$, что свидетельствует об увеличении отклонения от функции Дебая. Снижение S_1 говорит о "разбавлении" растворов, т.е. об уменьшении концентрации молекул растворителя, обуславливающих данную релаксацию. Сольватные числа, определенные из

© National Library of Armenia

величин S_1 в концентрированных растворах находятся между значениями 4 и 5 при 20°С.

В этой главе рассмотрены также диэлектрические характеристики чистых сульфоксидов. Полученные данные приведены в таблице. Спектр ДМСО описывается функцией Дебая, тогда как в случае ДЭСО, при сравнении с дебаевской функцией, наблюдается уширение спектра в высокочастотной области, и спектр может быть описан функцией Коула-Дэвидсона.

Здесь важно отметить, что сравнение полученных для диалкилсульфоксидов времен релаксации со значениями τ для квазижестких неассоциированных полярных молекул показало, что эффективные радиусы для обоих сульфоксидов больше, чем их молекулярные радиусы (для ДМСО $r_{эфф}$=0.37 нм, r=0.25 нм, для ДЭСО $r_{эфф}$=0.44 нм, r=0.35 нм). Этот факт свидетельствует об ассоциативной структуре этих жидкостей, что согласуется с данными, полученными другими методами. Причем с учетом того, что вязкости обоих сульфоксидов практически одинаковы, для ДЭСО время релаксации значительно больше (τ=51 пс), чем для ДМСО (τ=20 пс), что является следствием большей ассоциативности ДЭСО, по сравнению с ДМСО.

В табл. 1 приведены значения силы релаксации *S*, времени релаксации τ, эмпирического параметра β и корреляционного коэффициента Кирквуда g для чистых ДМСО и ДЭСО при различных температурах. С ростом температуры уменьшается сила релаксации *S* и вязкость сульфоксидов. С ростом температуры в случае ДЭСО время релаксации τ также уменьшается, как и следовало ожидать. Однако время релаксации ДМСО остается практически неизменным, что может означать, что основной процесс релаксации в ДМСО слабо управляется вязкостью.

Таблица 1

Время релаксации τ, сила релаксации *S*, эмпирический параметр β, диэлектрическая постоянная ε_s, корреляционный коэффициент Кирквуда g для чистых ДМСО и ДЭСО при различных температурах

	T, K	*S*	τ, пс	β	$\varepsilon_s=S+1.1n_D^2$	*g*
ДМСО	293	44.2	20*	1	46.6	1.05
	313	42.6	21.5	1	45.0	1.12
	333	40.7	21	1	43.0	1.18
ДЭСО	293	41.7	58	0.88	44.1	1.49
	313	40.9	45	0.89	43.2	1.60
	333	37.1	41	0.89	39.4	1.59

* В зависимости от выбранной функции время релаксации τ для чистого ДМСО при 293 К изменяется в пределах 19-21 пс.

Очевидно, в случае ДМСО время релаксации слабо изменяется с температурой, поэтому $E_a \approx 0$. Рассчитанные для ДЭСО значения энергии активации и предэкспоненциального множителя равны: E_a=6.84±1.5кДж/моль, τ_0= 3.01 пс.

Рассчитанный из диэлектрических параметров корреляционный коэффициент Кирквуда *g* для ДЭСО больше по сравнению с ДМСО, что в свою очередь указывает на образование самоассоциатов за счет межмолекулярной водородной связи типа CH…O=S. Небольшое увеличение *g*-фактора с ростом температуры предполагает разрушение циклических структур в пользу цепных или параллельных структур.

Спектры диэлектрической релаксации LiCl, $LiClO_4$ и $LiNO_3$ в ДМСО и ДЭСО (концентрация солей – 0.5 моль/л) при 40 и 60 °С после вычета вклада электропроводности описываются одним компонентом (рис. 4), который может быть обусловлен практически невозмущенными молекулами растворителя.

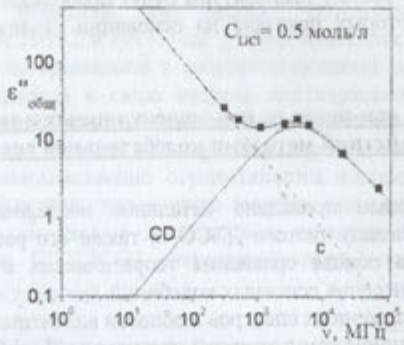


Рис.4. СДР-спектр хлорида лития в ДЭСО при 40°С.
с – вклад электропроводности;
CD – компонент Коула-Дэвидсона.

Плотность *d*, вязкость *η* и электропроводность *κ* диалкилсульфоксидных растворов солей лития при 40 и 60 °С приведены в таблице 2.

Таблица 2

Плотность *d*, электропроводность *κ* и вязкость *η* растворов солей лития в ДМСО и ДЭСО ($c_{соли}$=0.5 моль/л) при 40 и 60 °С

	d, г/см³		*η*, мПа с		$\kappa\cdot10^3$, См/см	
	40°С	60°С	40°С	60°С	40°С	60°С
LiCl/ДМСО	1.095	1.079	1.978	1.408	6.77	8.81
$LiClO_4$/ДМСО	1.112	1.095	2.102	1.456	10.8	13.6
$LiNO_3$/ДМСО	1.103	1.085	1.983	1.366	9.75	12.6
LiCl/ДЭСО	1.008	0.997	2.141	1.396	4.00	5.48
$LiClO_4$/ДЭСО	1.024	1.011	2.326	1.506	8.48	10.9
$LiNO_3$/ДЭСО	1.014	1.001	2.275	1.440	6.31	7.86

© National Library of Armenia

По сравнению со спектрами соответствующих растворов при 20°С, можно предположить, что вклад растворенного вещества в процесс релаксации в данном случае незначителен, и релаксация полностью обусловлена растворителем.

В диэтилсульфоксидных растворах с ростом температуры наблюдается увеличение силы релаксации высокочастотного компонента (S_1). Можно сказать, что с ростом температуры происходит уменьшение концентрации сольватно-разделенных ионных пар и рост концентрации "свободных" молекул диэтилсульфоксида. Соответственно наблюдается уменьшение сольватного числа Z. Это может быть обусловлено замещением молекул растворителя в первичной сольватной оболочке соответствующими анионами. Соответственно, с ростом температуры будут преобладать контактные ионные пары, наличие которых показано на основании разложения колебательных полос.

Исследование ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий методами колебательной спектроскопии

Нами впервые проведено детальное исследование колебательных спектров (ИК и Раман) чистого ДЭСО, а также его растворов в различных растворителях. На основе сравнения теоретических и экспериментальных частот сделаны отнесения основных колебаний диэтилсульфоксида.

Анализ разложенных спектров в области валентных колебаний SO и CH групп с использованием компьютерной программы "Linkfit" позволил выявить сосуществование различных форм молекулярных образований, включая мономер, цепные и циклические димеры.

Лучшее разложение спектральных полос (ИК и Раман) в области валентных колебаний SO достигается с семью полосами при 1075, 1066, 1057, 1044, 1037, 1021 и 975 $см^{-1}$. Высокочастотную полосу при 1075 $см^{-1}$ мы отнесли к колебаниям SO мономера, не взаимодействующим с другими молекулами сульфоксида. Полосы при 1066, 1057, 1044 и 1037 $см^{-1}$ возможно обусловлены колебаниями SO линейного и циклического димеров. Полосу при 1021 $см^{-1}$ отнесли к колебаниям ассоциата, образованного за счет водородной связи через водород α-CH группы одной молекулы и атомом кислорода сульфоксидной группы другой молекулы SO···HC-.

В области валентных колебаний CH групп были отделены 5 основных полос при 2976, 2961, 2936, 2915 и 2878 $см^{-1}$, обусловленных антисимметричными и симметричными валентными колебаниям CH_3 и CH_2 групп.

Применение программы разложения колебательных полос в спектрах растворов солей лития в диэтилсульфоксиде позволило выявить сольватацию аниона. Как видно из табл. 3, в ИК спектрах в случае нитрата и перхлората лития наблюдается сдвиг полос в высокочастотную область (более заметный в случае перхлората), в то время как в случае хлорида лития наблюдается смещение в низкочастотную область.

Таблица 3

ИК частоты разложенных спектров чистого ДЭСО и растворов солей лития ($C_{соли}$=2 моль/л) в области валентных колебаний CH группы ДЭСО

ν, $см^{-1}$			
ДЭСО	LiCl	$LiNO_3$	$LiClO_4$
2975.6	2973.5	2975.2	2976.1
2961.2	2955.0	2965.0	2970.7
2936.1	2935.5	2937.1	2937.9
2914.7	2910.5	2917.5	2917.7
2877.7	2876.5	2878.3	2878.8

Необходимо отметить, что полосы, обусловленные валентным колебанием CH_2 (при 2961.2 и 2914.7 $см^{-1}$), более чувствительны к увеличению концентрации соли по сравнению с соответствующими полосами колебаний CH_3 групп. Эти данные в свою очередь подтверждают, что хлорид-ион сильнее сольватируется молекулами диэтилсульфоксида по сравнению с нитрат и перхлорат ионами. С другой стороны, анион-молекулярное взаимодействие преимущественно осуществляется водородами метиленовой группы диэтилсульфоксида, что в свою очередь подтверждают результаты ЯМР исследований. На рис. 5 представлена возможная пространственная структура комплекса Cl^-(ДЭСО), оптимизированная с помощью программы "HyperChem".

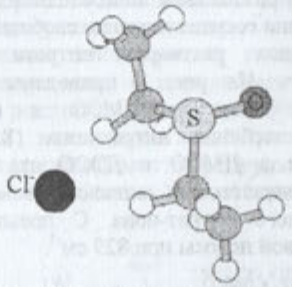


Рис. 5. Пространственная структура комплекса Cl^-(ДЭСО).

В области 1100–900 $см^{-1}$ в случае перхлората и нитратов лития наблюдается сильное наложение валентных колебаний сульфоксидной группы и соответствующих колебаний анионов, поэтому нами эта область детально не была рассмотрена.

В случае же хлорида лития наблюдается заметное смещение полосы в низкочастотную область, что обусловлено взаимодействием ДЭСО с ионом лития. При разложении ИК спектров помимо 7-и полос, присутствующих в спектре чистого ДЭСО, наблюдается рост новой полосы при 1006.6 $см^{-1}$ (рис.6).

© National Library of Armenia

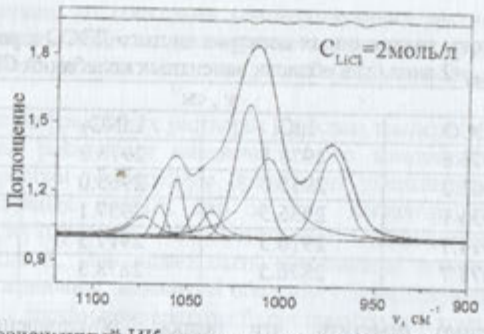


Рис. 6. Разложенный ИК спектр раствора хлорида лития в ДЭСО в области 1100–900 см$^{-1}$.

Как следует из расчетных данных, взаимодействие диэтилсульфоксида с ионом лития осуществляется через атом кислорода, что приводит к понижению частоты валентного колебания SO группы. На основе анализа данных разложения спектральных полос мы попытались оценить вклад различных молекулярных образований, сосуществующих в растворах диэтилсульфоксида. Было показано, что с ростом концентрации соли наблюдается уменьшение относительной интегральной интенсивности полос, обусловленных самоассоциатами диэтилсульфоксида, однако даже в концентрированных растворах эти образования сосуществуют.

На основании разложения колебательных полос нитрат- и перхлорат-анионов было показано сосуществование свободных и контактных ионных пар в концентрированных растворах нитрата и перхлората лития в диалкилсульфоксидах. На рис. 7 приведены разложенные ИК спектры растворов нитрата лития в ДМСО в области внеплоскостного деформационного колебания нитрат-иона (850–810 см$^{-1}$). При низких концентрациях соли в ДМСО и ДЭСО эта полоса описывается одним спектральным компонентом при волновом числе 831.5 см$^{-1}$, что обусловлено колебанием свободного нитрат-иона. С повышением концентрации соли наблюдается рост новой полосы при 829 см$^{-1}$.

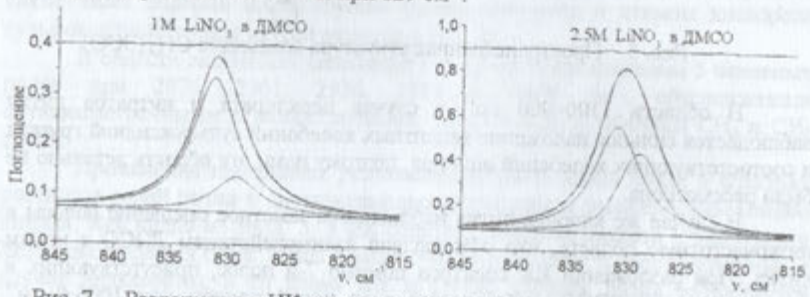


Рис. 7. Разложенные ИК спектры растворов нитрата лития в ДМСО в области 845 – 815 см$^{-1}$.

Она может быть обусловлена колебанием нитрат-иона в контактной ионной паре. Как следует из квантово-химических расчетов, при координации с ионом лития частота этого колебания понижается. Исходя из зависимостей интегральных интенсивностей разложенных составляющих от концентрации соли (рис. 8) была оценена константа ассоциации, которая оказалась одного порядка в диметил- и диэтилсульфоксидных растворах.

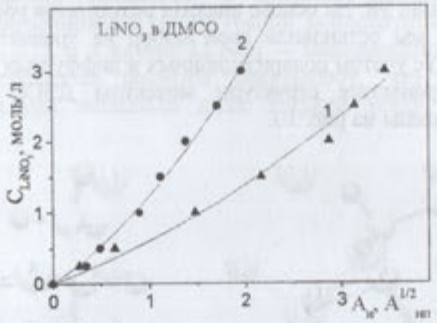


Рис. 8. Зависимость общей концентрации растворов нитрата лития от: 1) интегральной интенсивности полосы колебания свободного нитрат-иона; 2) от квадратного корня интегральной интенсивности полосы колебания ионной пары.

Полносимметричное валентное колебание перхлорат-иона при 930 см$^{-1}$ активно лишь в Раман спектрах. В диметилсульфоксидных растворах эта полоса описывается одним спектральным компонентом при волновом числе 931 см$^{-1}$ (в ДЭСО при низких концентрациях соли), что обусловлено колебанием свободного перхлорат-иона. С повышением концентрации соли (c>1M) в ДЭСО наблюдается рост новой полосы при 939 см$^{-1}$ (рис. 9). Сдвиг полосы полносимметричного валентного колебания перхлорат-иона в высокочастотную область, как предсказывает теоретический расчет, говорит о монодентатной координации иона лития в контактной ионной паре с перхлорат-анионом в ДЭСО.

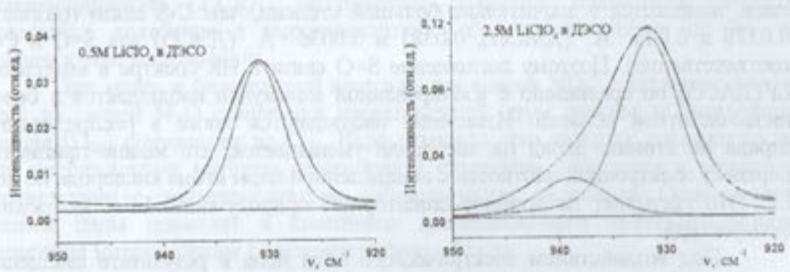


Рис. 9. Разложенные Раман спектры растворов перхлората лития в ДЭСО в области 950–920 см$^{-1}$.

© National Library of Armenia

Квантово-химическое исследование Li^+(ДМСО), Li^+(ДЭСО), $Li^+ClO_4^-$ и $Li^+NO_3^-$

Расчеты свободных молекул диметил- и диэтилсульфоксидов, комплексов Li^+ (ДМСО) и Li^+(ДЭСО), анионов ClO_4^- и NO_3^-, а также ионных пар $Li^+ClO_4^-$, $Li^+NO_3^-$ выполнялись с использованием квантово-химической программы Gaussian 98. На основе анализа результатов расчета на различных уровнях теории, мы остановили свой выбор на уровнях RHF/6-31+G(d) и B3LYP/6-31+G(d) с учетом поляризационных и диффузных функций.

Оптимизированные структуры молекулы ДЭСО и его комплекса Li^+(ДЭСО) приведены на рис. 10.

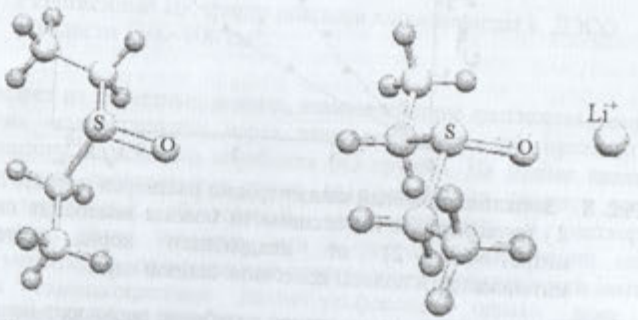


Рис. 10. Структуры молекулы ДЭСО и комплекса Li^+(ДЭСО), оптимизированные с использованием HF и DFT/B3LYP методов.

Квантово-химический расчет молекулы диэтилсульфоксида находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, рассчитанная длина связи S=O равна 1.4937 Å. Катион лития взаимодействует с молекулой диалкилсульфоксида через атом кислорода. Взаимодействие вызывает изменения во внутримолекулярной геометрии по сравнению с изолированной молекулой. Связь S=O удлиняется, а C-S связи укорачиваются. Причем S=O связь изменяется в значительно большей степени, чем C-S связи (разность 0.0378 и 0.006 Å (ДМСО); 0.0381 и 0.0036 Å (ДЭСО) для S=O и C-S соответственно). Поэтому поглощение S=O связи в ИК спектре в комплексе Li^+(ДАСО) по сравнению с изолированной молекулой наблюдается в более низкочастотной области. Изменения наблюдаются также в распределении заряда на атомах. Заряд на кислороде уменьшается, что можно приписать переносу электронной плотности с неподеленной пары атома кислорода на ион Li^+. Это указывает на донорно-акцепторную природу связи Li^+ с молекулой сульфоксида.

Под воздействием электрического поля иона в результате смещения зарядов в молекуле в ней создается индуцированный диполь, в результате чего общий дипольный момент увеличивается (от 4.8713 до 6.2057 Д в случае ДМСО, от 4.9226 до 6.4809 Д в случае ДЭСО).

Энергия взаимодействия Li^+...O=S, рассчитанная методом функционала плотности составляет -261.576 и -269.139 кДж/моль в случае ДМСО и ДЭСО соответственно. Как видно, энергия взаимодействия иона лития с диэтилсульфоксидом почти на 7.56 кДж/моль выше, по сравнению с ДМСО.

Были рассчитаны также структурные характеристики и теоретические колебательные частоты анионов ClO_4^- и NO_3^-, а также ионных пар $Li^+ClO_4^-$ и $Li^+NO_3^-$. При расчете геометрии и энергии ионных пар $Li^+ClO_4^-$ рассматривались три возможные конфигурации: монодентатная, бидентатная и тридентатная (рис. 11), а в случае $Li^+NO_3^-$ – монодентатная и бидентатная конфигурации. Результаты расчетов показывают, что полная энергия бидентатной структуры несколько ниже энергий моно- и тридентатных структур.

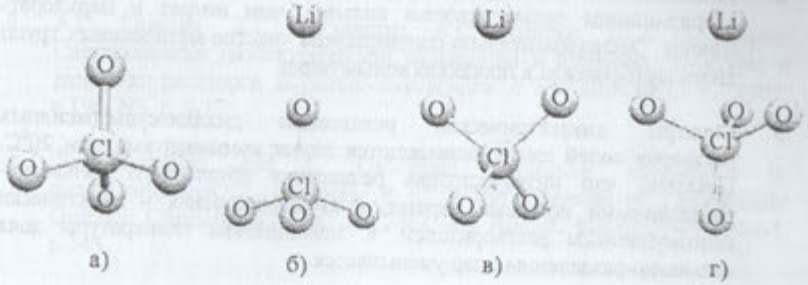


Рис.11. Оптимизированные структуры аниона ClO_4^- (а), и монодентатной (б), бидентатной (в) и тридентатной (г) ионных пар $Li^+ClO_4^-$.

В зависимости от конфигурации изменяется тип симметрии аниона. Это обусловлено тем, что при моно- и тридентатной координации одна из его связей Cl–O становится неравноценной остальным, и симметрия аниона (T_d) понижается до C_{3V}. При бидентатной координации две связи Cl–O становятся неравноценными двум другим, и симметрия аниона понижается до C_{2V}. При монокоординации $Li^+ClO_4^-$ наблюдается смещение полносимметричного валентного колебания в высокочастотную область, в отличие от би- и тридентатной координации.

При моно- и бидентатной координации аниона NO_3^- с катионом лития одна из связей N–O становится неравноценной двум другим, и симметрия аниона (D_{3h}) понижается до C_{2V}. Надо отметить, что частоты, рассчитанные для нитрат-аниона методом функционала плотности, находятся в хорошем соответствии с экспериментально наблюдаемыми частотами. Образование ионной пары приводит к смещению внеплоскостного деформационного колебания нитрат-аниона в низкочастотную область.

© National Library of Armenia

ВЫВОДЫ

1. С помощью методов молекулярной спектроскопии и диэлектрической релаксации установлено наличие различных типов молекулярных образований в растворах сульфоксидов. Образование самоассоциатов посредством водородной связи экспериментально подтверждается наличием соответствующей полосы как в ИК, так и в Раман спектрах. Показано, что эти образования сосуществуют и в растворах солей лития. На основе сравнения теоретических и экспериментальных частот сделаны отнесения основных колебаний диэтилсульфоксида.

2. Установлено, что в диметил- и диэтилсульфоксидных растворах хлорид-анионы сольватируются сильнее, чем нитрат и перхлорат-анионы. Экспериментально подтверждено участие метиленовых групп диэтилсульфоксида в процессах сольватации.

3. Спектры диэлектрической релаксации диалкилсульфоксидных растворов солей лития описываются двумя компонентами при 20°C. Показано, что низкочастотная релаксация обусловлена сольватно-разделенными ионными парами, а высокочастотная – практически невозмущенным растворителем. С повышением температуры доля сольватно-разделенных пар уменьшается.

4. На основании разложения колебательных полос показано сосуществование свободных и контактных ионных пар в концентрированных растворах нитрата и перхлората лития в диалкилсульфоксидах. Рассчитаны структурные характеристики и теоретические колебательные частоты моно-, би- и тридентатной конфигураций ионных пар $Li^+ClO_4^-$ и $Li^+NO_3^-$.

5. С помощью компьютерной программы Gaussian 98 рассчитаны структурные, энергетические характеристики и теоретические колебательные частоты молекул ДМСО, ДЭСО и их комплексов с ионом лития. Показано, что энергия взаимодействия иона лития с молекулой ДЭСО превышает энергию взаимодействия с ДМСО.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Л.С. Габриелян, Ш.А. Маркарян. Сольватация солей лития в диалкилсульфоксидах. // Журн. физ.химии, 2001, т. 75, N 10, с. 1792-1794.

2. Ш.А. Маркарян, Л.С. Габриелян. Сольватация солей лития в растворах диметилсульфоксида и диэтилсульфоксида. // VIII Международная конференция. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах, Тезисы докладов, 2001, 8-11 октября, Иваново, Россия, с. 48.

3. А.С. Галстян, Л.С. Габриелян, А.С. Амирян, Ш.А. Маркарян. Спектроскопия диэлектрической релаксации и изучение структуры и динамики растворов диалкилсульфоксидов. // Уч. записки ЕГУ, 2001, т.196, N3, с. 3-17.

4. S. Markarian and L. Gabrielian. Molecular interactions in diethylsulfoxide/CCl_4 mixtures. // 6th World Congress of Theoretically Oriented Chemists WATOC'02, 2002, 4-9 August, Lugano, Switzerland, p.243.

5. Ш.А. Маркарян, Л.С. Габриелян. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия, структура и динамика растворов диалкилсульфоксидов. // Научная конференция: "Новые проблемы химической физики", Тезисы докладов, 2002, 8-11 октября Ереван, Армения, с. 37-39.

6. S.A. Markarian, L.S. Gabrielian, S. Bonora and C. Fagnano. Vibrational spectra of Diethylsulfoxide. // Spectrochimica Acta Part A, 2003, v.59, pp.575-588.

7. L.S. Gabrielian, S.A. Markarian. Temperature Dependence Dielectric Relaxation Behaviour of Lithium Salts Solutions in Diethylsulfoxide. // Electronic Journal of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, 2003, v. 1, pp. 8-10.

8. Л.С. Габриелян. *Ab initio* исследования колебательных спектров перхлората и нитрата лития. // Уч. записки ЕГУ, 2004, N 1, с. 51-58.

© National Library of Armenia

ԼԻԱՆԱ ՍԵՐԳԵՅԻ ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ

Լիթիումի աղերի սուլֆոքսիդային լուծույթների ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենախոսության նպատակն է բազմակողմանի հետազոտությունների միջոցով ուսումնասիրել լիթիումի աղերի (նիտրատի, պերքլորատի, քլորիդի) դիմեթիլ- և մինչ այժմ չուսումնասիրված դիէթիլսուլֆոքսիդային լուծույթներում տեղի ունեցող իոն-իոնական, իոն-մոլեկուլային, միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները և սոլվատացիոն պրոցեսները:

Խնդրի լուծման համար օգտագործվել են դասական ֆիզիկաքիմիական մեթոդներ (մածուցիկաչափություն, կոնդուկտոմետրիա, խտաչափություն), մոլեկուլյար սպեկտրալ մեթոդներ (^{1}Հ ՄՄՌ, ՈՒՄ, ԻԿ-Ֆուրյե ձևափոխմամբ, Ռաման, դիէլեկտրիկ ռելաքսացիոն), ինչպես նաև կատարվել են նշված համակարգերի քվանտաքիմիական հաշվարկներ:

Առաջին անգամ մոլեկուլյար սպեկտրոսկոպիայի և դիէլեկտրիկ ռելաքսացիայի մեթոդների միջոցով սուլֆոքսիդային լուծույթներում հայտնաբերվել են տարբեր տիպի մոլեկուլյար գոյացումներ: Տեսական և փորձնական հաճախությունների համեմատությունից կատարվել է դիէթիլսուլֆոքսիդի հիմնական տատանումների վերագրում:

Հաստատվել է, որ քլորիդ-անիոնը ավելի լավ է սոլվատացվում սուլֆոքսիդներով, քան նիտրատ և պերքլորատ անիոնները: Փորձնական ճանապարհով ցույց է տրված դիէթիլսուլֆոքսիդի մեթիլենային խմբի մասնակցությունը սոլվատացման պրոցեսներում:

Լիթիումի աղերի սուլֆոքսիդային լուծույթներում դիէլեկտրիկ ռելաքսացիոն սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ցույց է տրված լուծիչով բաժանված իոնական զույգերի առկայությունը:

Տատանողական շերտերի բաժանման միջոցով լիթիումի նիտրատի և պերքլորատի դեպքում ցույց է տրվել ազատ իոնների և կոնտակտային իոնական զույգերի առկայությունը: Նրանց հնարավոր կոնֆիգուրացիաների համար որոշվել են կառուցվածքային և սպեկտրալ բնութագրերը:

Gaussian 98 քվանտաքիմիական ծրագրի օգնությամբ հաշվարկվել են ԴՄՍՕ-ի, ԴԷՍՕ-ի, ինչպես նաև լիթիումի իոնի հետ նրանց կոմպլեքսների էներգետիկ, կառուցվածքային և սպեկտրալ բնութագրերը:

Ստացված արդյունքները կարող են օգտագործվել սուլֆոքսիդների լուծույթների հատկությունների կանխատեսման, ինչպես նաև հետաքրքրություն ներկայացնեն էլեկտրոլիտների ոչ ջրային լուծույթների տեսության զարգացման համար:

© National Library of Armenia

15.05.2014

© National Library of Armenia

© National Library of Armenia