

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 539.196

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ АССОЦИИИ
В РАСТВОРАХ LiCF_3SO_3 В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2020 г. А. М. Эркабаев^{a,*}, Т. В. Ярославцева^a, О. В. Бушкова^{a,b}

^aРоссийская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

^bРоссийская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

* e-mail: aerkabaev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2019 г.

После доработки 29.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Методами квантовой химии и инфракрасной спектроскопии (ИКС) с фурье-преобразованием исследована ассоциация ионов в растворах трифторметансульфоната лития в ацетонитриле. Квантово-химические расчеты выполнены методом присоединенных молекул с учетом влияния поляризуемой среды растворителя для сольватированных нейтральных ионных ассоциатов $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_m(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (где $m = 1$ (ионная пара) и 2 (ионный квадруполь)). Колебательные спектры, рассчитанные методом $\text{RHF} + \text{MP2}/6\text{-}311\text{G}^{**} + \text{SMD}$, использованы для идентификации ионных ассоциатов при ИК-спектроскопических исследованиях растворов LiCF_3SO_3 в ацетонитриле (25°C , интервал концентраций 0.05–1.28 моль/кг). Ионные пары $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ обнаружены во всех изученных растворах; при концентрациях ≥ 0.55 моль/кг отмечено формирование ионных квадруполей $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Идентифицированы характеристические изменения в спектрах многоатомного аниона CF_3SO_3^- , вызванные образованием сольватированных ионных ассоциатов различного сорта (ионные пары, квадруполь).

Ключевые слова: неводный раствор, ацетонитрил, трифторметансульфонат лития, ионная ассоциация, инфракрасная спектроскопия, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0044453720050064

Одновременное использование колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов – наиболее плодотворный подход при исследовании ионной структуры неводных растворов электролитов, позволяющий избежать многих ошибок при интерпретации экспериментальных спектров. Сочетание метода присоединенных молекул с методом поляризуемой среды дает наиболее реалистичные результаты при исследовании структур ближнего порядка в растворах, так как позволяет рассмотреть различные варианты геометрического строения комплексов при одновременном учете влияния объема окружающего растворителя. Этот подход был успешно использован нами ранее при исследовании сольватации и ассоциации в растворах ионных солей в ацетонитриле [1, 2].

Цель данной работы – изучение ассоциации ионов в растворе LiCF_3SO_3 в ацетонитриле (АН). Несмотря на широкое использование в лабораторной практике, число публикаций, относящихся к бинарной системе LiCF_3SO_3 –АН, невелико [3–6], неизвестна ее фазовая диаграмма [4], а во-

прос о составе и конфигурации ассоциированных ионных частиц остается открытым. Анализ экспериментальных спектров растворов LiCF_3SO_3 в АН до сих пор был основан на соображениях симметрии; расчеты, выполненные в работах [7, 8] для ионных ассоциатов без учета сольватации и влияния среды растворителя, не обеспечивают необходимой точности и согласия с экспериментальными данными. Вместе с тем, углубленное квантово-химическое исследование кластеров, образованных ионами соли и молекулами растворителя позволяет определить все устойчивые конфигурации и одновременно выявить специфические для каждой из частиц изменения в спектрах аниона. Это открывает новые возможности для ИК-спектроскопических исследований ионной ассоциации в системе АН– LiCF_3SO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (НПК “Криохром”, сорт 0) перегоняли по стандартной методике [9]; LiCF_3SO_3 (99.995%, “Sigma-Aldrich”) сушили 2 сут при

120°C в вакуумном сушильном шкафу. Полноту удаления воды из LiCF_3SO_3 контролировали синхронным термическим анализом с масс-спектрометрией (STA 449 F1 Jupiter, QMS 403 C). Растворы LiCF_3SO_3 в АН (0.05–1.28 моль/кг) готовили в двухперчаточном боксе “MBraun” в атмосфере сухого аргона. Спектроскопические исследования растворов LiCF_3SO_3 в АН проводили с помощью ИК-спектрометра с фурье-преобразованием Bruker Vertex 70 при 25°C в интервале 370–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} при 16-кратном сканировании. Исследуемый раствор помещали в разборную жидкостную кювету Pike с окнами из КВг (толщина слоя раствора 15 мкм). Для минимизации погрешности, связанной с толщиной поглощающего слоя, использовали метод внутреннего стандарта. В качестве последнего использовали полосу поглощения ν_3 ацетонитрила (1376 см^{-1}), положение и интенсивность которой не изменялись при растворении LiCF_3SO_3 и варьировании концентрации. Для разделения перекрывающихся полос поглощения использовали программный комплекс Orus; полосы поглощения аппроксимировали лоренцовскими функциями.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Стартовую геометрию кластеров $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3\}_m(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (где $m = 1$ (ионная пара) или 2 (ионный квадруполь), $n = 1-3$) выбирали из соображений симметрии с учетом структуры свободной молекулы $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ и аниона CF_3SO_3^- . Оценка устойчивости кластера включала в себя нахождение минимума его полной энергии и расчет колебательного спектра оптимизированной структуры. Кластер считали устойчивым, если в равновесной структуре он не обладал мнимыми частотами колебаний, т.е. найденный минимум энергии был локальным.

Для расчета полной энергии, колебательного спектра и равновесной структуры частиц использовали одни и те же модель и базисный набор. Расчеты проводили в рамках неэмпирического метода MO LCAOSCF Рутана–Хартри–Фока (RHF) [10] с учетом корреляционных поправок Меллера–Плессе (MP2) [11] с использованием базисного набора 6-311G** для всех атомов [12, 13] и модели поляризуемой среды в варианте SMD [14] с помощью комплекса квантово-химических программ GAMESS (US) [15]. Энергию образования всех устойчивых кластеров рассчитывали по уравнению:

$$E_f = E_{cluster} - \sum E_{component}, \quad (1)$$

где $E_{cluster}$ – полная энергия кластера $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3\}_m(\text{CH}_3\text{CN})_n$ в равновесной конфигурации; $E_{component}$ –

полная энергия всех входящих в его состав ионов и молекул в их равновесных конфигурациях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обладающий симметрией C_{3v} свободный анион CF_3SO_3^- имеет 18 нормальных колебаний, из них шесть дважды вырожденных (E) [16, 17]:

$$\Gamma = 5A_1 + A_2 + 6E, \quad (2)$$

в ИК-спектре активны $5A_1$ и $6E$. Среди них практический интерес представляют три наиболее интенсивных и хорошо различимых в ИК-спектрах полосы поглощения, наблюдаемые в интервале 1000–1300 см^{-1} : ν_2 вблизи 1033 см^{-1} (симметричное валентное колебание группы SO_3), ν_7 вблизи 1150 см^{-1} (антисимметричное валентное колебание группы CF_3) и ν_6 вблизи 1270 см^{-1} (антисимметричное валентное колебание группы SO_3). В этот же интервал попадает и менее интенсивная узкая полоса поглощения вблизи 1225 см^{-1} , которую относят к симметричному валентному колебанию группы CF_3 , смешанному с другими модами [5, 16, 18]. Рассчитанные значения частот нормальных колебаний свободного CF_3SO_3^- приведены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными для 0.1 *m* раствора $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CF}_3\text{SO}_3$ (соли, не склонной к ассоциации) в АН. Можно видеть, что выбранный нами метод MP2/6-311G**+SMD дает практически идеально совпадающие с экспериментальными значения частот валентных колебаний ν_2 и ν_6 группы SO_3 (погрешность не превышает ± 2 см); для полосы ν_7 погрешность расчета оказалась на порядок больше и составила 21 см^{-1} . Рассчитанные значения длин связей (1.843 Å для C–S, 1.468 Å для S–O и 1.343 Å для C–F) очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями [16, 19].

Ранее [7, 8] было показано, что при образовании контактной ионной пары катион Li^+ взаимодействует с многоатомным анионом CF_3SO_3^- через атомы кислорода группы SO_3 , имеющей форму немного приплюснутой тригональной пирамиды. Ион Li^+ может быть координирован анионом CF_3SO_3^- тремя способами: монодентатно (через один атом кислорода), бидентатно (через два) и тридентатно (через три). Наши расчеты показали, что несольватированная контактная ионная пара устойчива в среде поляризуемого растворителя только в бидентатной конфигурации. Присоединение одной молекулы АН не меняет типа координации аниона к катиону в контактной ионной паре $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3\}(\text{CH}_3\text{CN})$; ион Li^+ в таком комплексе находится в треугольном окружении из атома азота и двух атомов кислорода. Присоединение второй молекулы АН также не

Таблица 1. Рассчитанные значения основных частот колебаний трифторметансульфонат-аниона в виде свободной частицы и в составе ионных ассоциатов (приближение $MP2/6-311G^{**} + SMD$), cm^{-1}

Полоса поглощения*	Свободный анион $CF_3SO_3^-$		Контактные ионные пары $\{Li^+CF_3SO_3^-\}(CH_3CN)_n$				Ионные квадруполь $\{Li^+CF_3SO_3^-\}_2(CH_3CN)_n$	
	Эксперимент	Расчет	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 0$	$n = 2$
$\nu_2 (\Delta\nu_2)$	1033	1031	1010 (-21)	1015 (-16)	1029 (-2)	1029 (-2)	1020 (-11)	1027 (-4)
$\nu_7 (\Delta\nu_7)$	1155	1174	1155 (-19)	1168 (-6)	1186 (+12)	1186 (+12)	1166 (-8)	1176 (+2)
			1205 (+31)	1203 (+29)	1202 (+28)	1189 (+15)	1213 (+39)	1199 (+25)
$\nu_6 (\Delta\nu_6)$	1271	1273	1215 (-58)	1211 (-62)	1227 (-46)	1227 (-46)	1220 (-53)	1224 (-49)
			1334 (+61)	1328 (+55)	1318 (+45)	1306 (+33)	1318 (+45)	1304 (+31)

* Значения сдвигов рассчитанных полос поглощения ($\Delta\nu$) приведены для ассоциированных ионных частиц относительно свободного аниона $CF_3SO_3^-$.

меняет типа координации, однако в комплексе $\{Li^+CF_3SO_3^-\}(CH_3CN)_2$ окружение Li^+ из двух атомов O и двух атомов N становится близким к тетраэдрическому. При увеличении n до трех молекулы АН вытесняют один атом кислорода группы SO_3 из первой координационной сферы Li^+ , что сопровождается частичным (незавершенным) смещением типа координации в комплексе $\{Li^+CF_3SO_3^-\}(CH_3CN)_3$ от бидентатного к монодентатному. Как и при $n = 2$, катион Li^+ находится в тетраэдрическом окружении трех атомов N и одного атома O (рис. 1). Таким образом, расчеты указывают на устойчивость контактных ионных пар при варьировании числа сольватации от 0 до 3.

При исследовании ассоциированных ионных частиц в среде АН мы не рассматривали ионные тройники $\{Li^+CF_3SO_3^-Li^+\}$ и $\{CF_3SO_3^-Li^+CF_3SO_3^-\}$, считая более вероятным появление в концентрированных растворах нейтральных ионных ассоциатов (в соответствии с [20–22]). Дополнительным основанием для такого выбора служат литературные данные относительно низкой ионной проводимости растворов $LiCF_3SO_3$ в АН в сравнении с другими солями лития [23, 24] и повышенных значениях констант ассоциации для этой соли [25]. Поэтому следующим типом ионных ассоциатов были ионные квадруполь или димеры. В несольватированном квадруполье $\{Li^+CF_3SO_3^-\}_2$ каждый из двух катионов Li^+ взаимодействует с двумя атомами кислорода группы SO_3 и одним атомом фтора группы CF_3 . Присоединение молекул АН не меняет типа координации Li^+ к $CF_3SO_3^-$ в комплексах $\{Li^+CF_3SO_3^-\}_2(CH_3CN)_n$, из которых устойчивым оказался только один, с числом сольватации $n = 2$ и тетраэдрическим окружением Li^+ (рис. 1).

Взаимодействие $CF_3SO_3^-$ с Li^+ и молекулами АН с образованием комплексов $\{Li^+CF_3SO_3^-\}(CH_3CN)_n$ (ионная пара) и $\{Li^+CF_3SO_3^-\}_2(CH_3CN)_2$ (квадруполь) понижает симметрию аниона и приводит к расщеплению дважды вырожденных колебаний ν_6 и ν_7 и их сдвигу по частоте; невырожденное колебание ν_2 претерпевает только сдвиг по частоте. Расчетные значения фундаментальных частот колебаний аниона, входящего в состав устойчивых ионных ассоциатов различного состава, а также их сдвигов в сравнении со свободным анионом суммированы в табл. 1.

На рис. 2 в качестве примера представлены разностные спектры растворов $LiCF_3SO_3$ в ацетонитриле с концентрациями 0.05 (а) и 0.94 (б) моль/кг в диапазоне 1000–1300 cm^{-1} . Сложные полосы в областях 1000–1060 cm^{-1} и 1240–1330 cm^{-1} относятся к колебаниям ν_2 и ν_6 группы SO_3 , в области 1140–1190 cm^{-1} – к колебанию ν_7 группы CF_3 . Наблюдаемые полосы в области 1215–1235 cm^{-1} не анализировали, так как они имеют небольшую интенсивность и относятся к составным частотам [17].

Анализ концентрационных изменений полосы ν_2 показал, что если при малых концентрациях она разделяется на две компоненты (1033 и 1042 cm^{-1}) (рис. 2а), то при содержании соли 0.55 моль/кг и выше появляется дополнительное плечо в высокочастотной области, обусловленное колебанием с максимумом при 1051 cm^{-1} (рис. 2б). При этом интенсивность компоненты, относящейся к свободным анионам $CF_3SO_3^-$ (1033 cm^{-1}), слабо растет с концентрацией, тогда как интенсивность двух новых полос, не меняющих своего положения, значительно возрастает. Указанные изменения в области невырожденного колебания ν_2 свидетельствуют о появлении в растворе, помимо свободного аниона, новых ионных частиц двух видов, причем одна из них обнаруживается только при концентрациях ≥ 0.55 моль/кг.

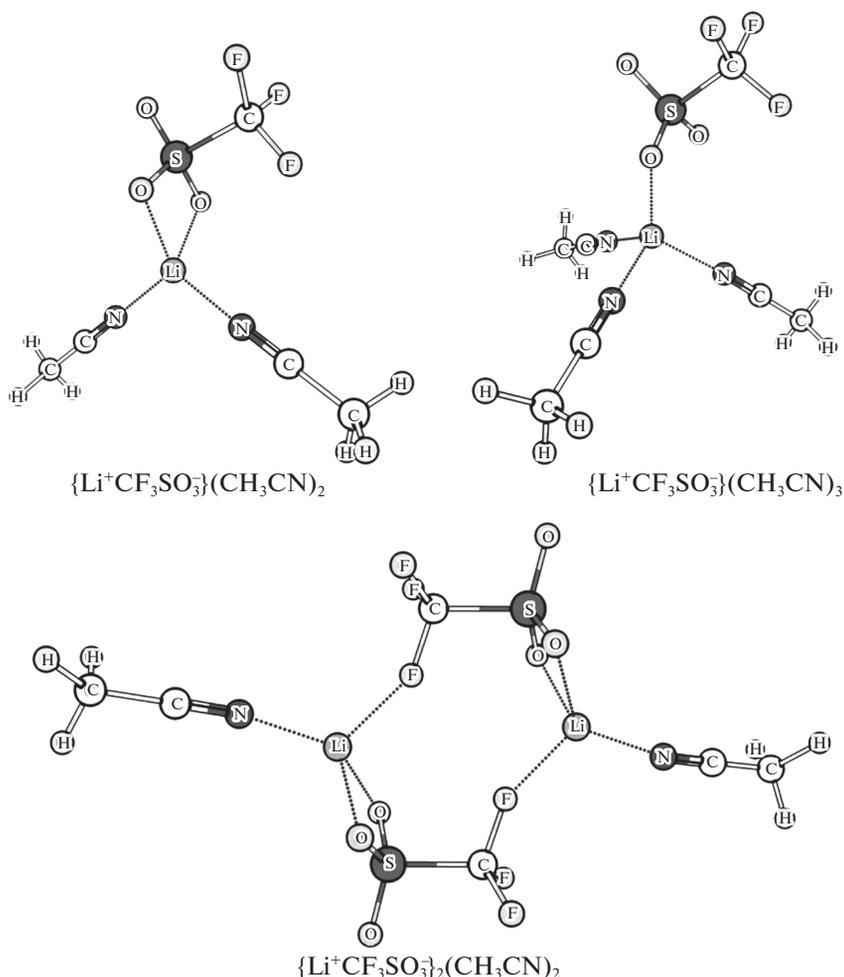


Рис. 1. Оптимизированные структуры сольватированных ионных пар с числами сольватации 2 и 3 (вверху) и сольватированного квадрупля (внизу).

Контур сложной полосы ν_7 также существенно изменяется с концентрацией. Ниже 0.55 моль/кг разделение перекрывающихся полос дает две компоненты с максимумами при 1155 (свободный анион) и 1166 см^{-1} (ионный ассоциат) (рис. 2а); при достижении этого предела и выше к ним добавляется новая компонента с максимумом при 1175 см^{-1} (рис. 2б), что указывает на появление второго типа ионных ассоциатов. Концентрационные зависимости компонент аналогичны наблюдаемым в предыдущей области.

Наконец, в области ν_6 во всем изученном диапазоне концентраций обнаруживаются три компоненты с максимумами при 1256, 1271 и 1300 см^{-1} . Их интенсивности растут с увеличением концентрации соли; одновременно существенно изменяется их соотношение. Если при малых концентрациях доминирует полоса с максимумом при 1271 см^{-1} (рис. 2а), то с ростом концентрации более интенсивными становятся две других (рис. 2б).

Таким образом, концентрационные изменения спектров растворов LiCF_3SO_3 в АН указывают на присутствие во всем изученном диапазоне концентраций 0.05–1.28 моль/кг, помимо свободного аниона CF_3SO_3^- , еще двух сортов ионных частиц, один из которых присутствует во всех растворах, а второй появляется только при концентрациях ≥ 0.55 моль/кг. Если относительно ассоциатов с полосами поглощения при 1042 ($\Delta\nu_2 = +9$), 1166 ($\Delta\nu_7 = +11$), 1256 ($\Delta\nu_6 = -15$) и 1300 см^{-1} ($\Delta\nu_6 = +29$) в литературе существует мнение, что это – контактные ионные пары (с неустановленной конфигурацией и неизвестным числом сольватации), то принадлежность полос с максимумами при 1051 ($\Delta\nu_2 = +18$) и 1175 см^{-1} ($\Delta\nu_7 = +20$), появляющихся при концентрациях ≥ 0.55 моль/кг, не определена. Авторы [8] предполагают, что наряду с контактными ионными парами в растворах LiCF_3SO_3 в диполярных апротонных растворителях могут появляться заряженные ионные ассо-

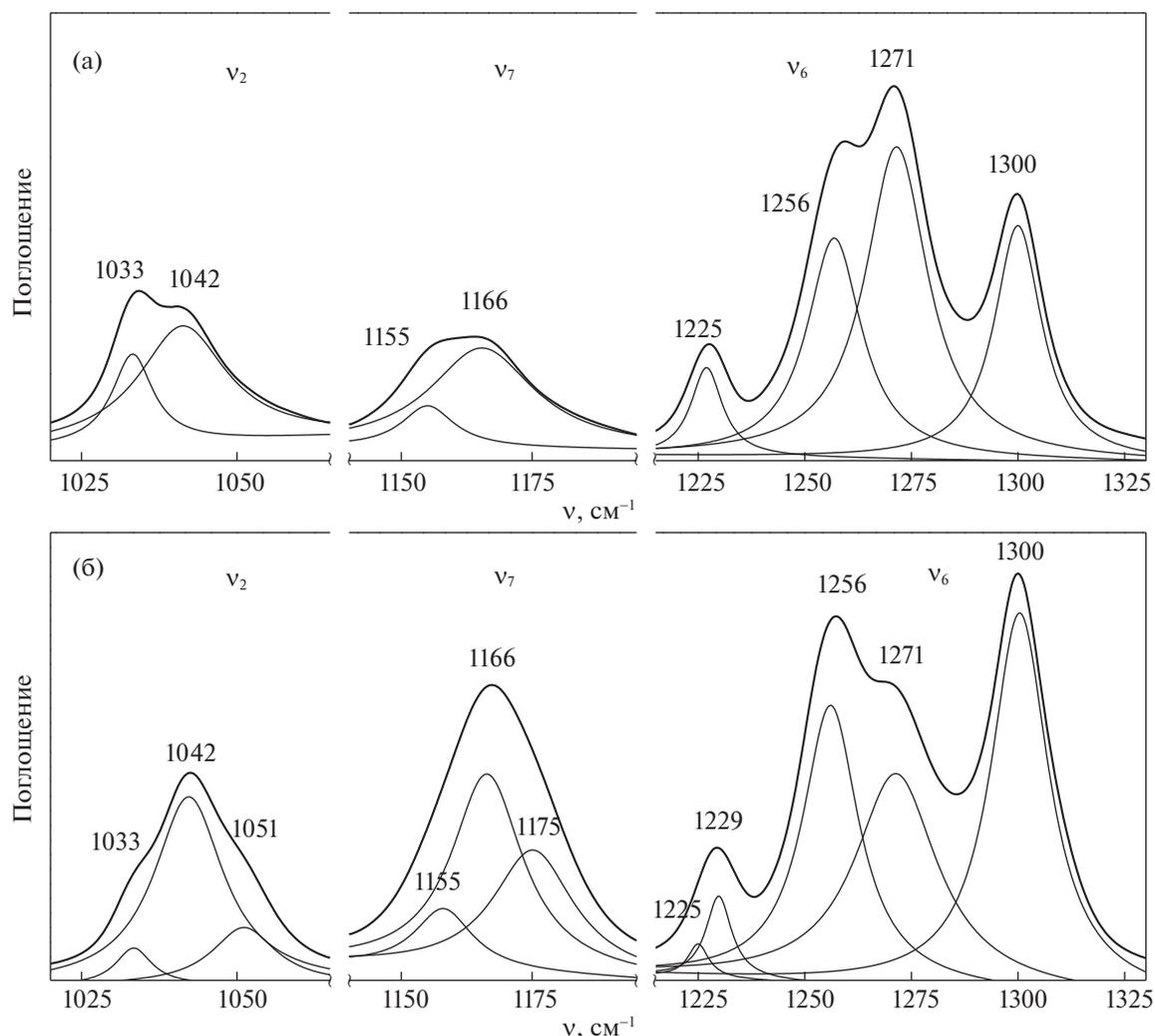


Рис. 2. Разделение сложных полос поглощения триформетансульфонат-аниона в разностных спектрах растворов LiCF_3SO_3 в ацетонитриле с концентрациями 0.05 (а) и 0.94 (б) моль/кг (Разностные спектры получены путем вычитания нормированного спектра растворителя (ацетонитрил) из нормированного спектра раствора; все спектры нормированы относительно внутреннего стандарта – полосы поглощения 1374 см^{-1} , не изменяющейся с концентрацией соли).

циаты $\{\text{Li}_2\text{CF}_3\text{SO}_3\}^+$ и $\{\text{Li}_3\text{CF}_3\text{SO}_3\}^{2+}$ с монодентатно координированными дополнительными ионами лития, однако приведенные в [8] расчетные характеристики спектров этих частиц очень далеки от экспериментально наблюдаемых, а предположение об образовании заряженных частиц противоречит экспериментальным данным о проводимости растворов LiCF_3SO_3 в АН. Более реалистично предположение авторов [5] о том, что рост концентрации соли может привести к уменьшению числа сольватации контактной ионной пары в концентрированных растворах, которое приводит к появлению дополнительных полос поглощения. Эта гипотеза заслуживает внимания, наряду с вероятным образованием квадруполей.

При анализе спектров несольватированные ионные пары, ионные пары с $n = 1$ и несольвати-

рованные квадруполю можно сразу исключить из рассмотрения, так как для них расчеты дают разнонаправленные сдвиги двух новых полос в области ν_7 (табл. 1), чего не наблюдается в спектрах растворов. Остаются три возможных сценария: 1) образование ионных пар $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ во всем изученном диапазоне концентраций и уменьшение их числа сольватации до $n = 2$ в растворах с концентрацией ≥ 0.55 моль/кг; 2) образование ионных пар $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ и появление ионных квадруполей $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ с ростом концентрации; 3) образование ионных пар $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и появление ионных квадруполей $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в концентрированных растворах.

Следует отметить, что область ν_6 не может дать информацию для идентификации ионных частиц. Согласно расчетам, дважды вырожденное колебание ν_6 должно расщепляться на два сдвинутых в сторону более низких и более высоких частот при понижении симметрии CF_3SO_3^- вследствие координации с Li^+ при образовании ионных ассоциатов, причем величины сдвигов очень близки для всех рассматриваемых частиц – ионных пар с числами сольватации 2 и 3 и сольватированных квадруполей (табл. 1). С учетом погрешности расчетов в экспериментальных спектрах полосы этих частиц могут совпадать. Действительно, в указанной области во всем изученном диапазоне концентраций обнаруживаются только две разнонаправлено сдвинутых новых полосы, положение которых не изменяется с концентрацией ($\Delta\nu_6$ составляет -15 и $+29$ см^{-1}), а интенсивность растет. Таким образом, в области ν_6 ионные ассоциаты разного сорта неразличимы.

К сольватированным ионным парам очевидно относятся новые полосы при 1042 см^{-1} ($\Delta\nu_2 = +9$ см^{-1}) и 1166 см^{-1} ($\Delta\nu_7 = +11$ см^{-1}), наблюдаемые во всем диапазоне концентраций. Сделать выбор в пользу комплекса с числом сольватации 2 или 3 можно только на основании анализа области ν_7 , так как для невырожденного колебания ν_2 расчеты предсказывают совершенно одинаковый и практически нулевой сдвиг для обеих возможных конфигураций ионных пар (погрешность расчета $\Delta\nu_2$ по сравнению с экспериментом составляет 11 см^{-1}). Колебание ν_7 свободного аниона дважды вырождено и расщепляется на два при образовании контактных ионных пар (табл. 1). Анализ расчетных значений $\Delta\nu_7$ и сопоставление с экспериментальными данными приводят к заключению об образовании ионной пары с максимальным значением числа сольватации $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3$; для такой частицы два колебания с близкими значениями сдвигов $+12$ и $+15$ см^{-1} , по-видимому, совпадают и дают одну полосу при 1166 см^{-1} ($\Delta\nu_7 = +11$ см^{-1}). (Погрешность расчета $\Delta\nu_7$ составляет 1 и 4 см^{-1}). В случае образования ионных пар с $n = 2$ в этой области спектра во всем диапазоне концентраций должны были бы появляться две хорошо различимых новых полосы, чего не наблюдается в действительности.

Изменения в спектрах концентрированных растворов скорее свидетельствуют в пользу появления квадруполей $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, чем о снижении числа сольватации ионной пары с 3 до 2. Согласно данным табл. 1, значения $\Delta\nu_7$ в таком комплексе составляют $+2$ и $+25$ см^{-1} , т.е. с учетом погрешности расчета квадруполь может вносить свой вклад в полосу поглощения ν_7 свободного

аниона при 1155 см^{-1} и одновременно давать новую полосу при 1175 см^{-1} (сдвиг $+20$ см^{-1}). Правильность такого отнесения подтверждается тем фактом, что при малых концентрациях интенсивность компоненты с максимумом при 1155 см^{-1} меньше интенсивности полосы поглощения ν_2 свободного аниона при 1033 см^{-1} , тогда как при высоких концентрациях имеет место обратная картина (рис. 2). Если бы обе эти полосы относились только к свободным анионам, не наблюдалось бы перераспределения их интенсивностей. Погрешность расчетных значений $\Delta\nu_7$ по сравнению с экспериментальными для квадруполя составляет 2 и 5 см^{-1} ; для $\Delta\nu_2$ она выше и равна 22 см^{-1} .

Возвращаясь к области ν_6 , следует отметить, что экспериментально установленные значения высокочастотного сдвига этой полосы для квадруполя $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и ионной пары $\{\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3$ практически совпадают с расчетными (различие 2 и 4 см^{-1} соответственно), тогда как низкочастотные сдвиги переоценены на 20 – 30 см^{-1} .

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов идентифицирована конфигурация ионных пар в растворах LiCF_3SO_3 в АН и предположено образование сольватированных ионных квадруполей с ростом концентрации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эркабаев А.М., Ярославцева Т.В., Попов С.Э., Бушкова О.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 76.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415010057>
2. Erkaev A.M., Yaroslavtseva T.V., Popov S.E., Bushkova O.V. // Vib. Spectrosc. 2014. V. 75. P.19.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.08.010>
3. Brooks N.R., Henderson W.A., Smyrl W.H. // Acta Cryst. 2002. V. E58. P. m176.
<https://doi.org/10.1107/S1600536802005895>
4. Seo D.M., Borodin O., Balogh D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. A1061.
<https://doi.org/10.1149/2.018308jes>
5. Alía J.M., Diaz de Mera Y., Edwards H.G.M. et al. // J. Mol. Struct. 1997. V. 408/409. P. 439.
6. Bernson A., Lindgren J. // Solis State Ionics. 1993. V. 60. P. 37.
7. Geiji S.P., Hermansson K., Tegenfeldt J., Lindgren J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11402.
8. Huang W., Frech R., Wheeler R.A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 100.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 69.

11. *Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503.
12. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
13. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blandeau J.-P. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
14. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378.
15. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
16. *Huang W., Wheeler R.A., Frech R.* // Spectrochim. Acta. 1994. V. 50A. P. 985.
17. *Geji S.P., Hermansson K., Lindgren J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3712.
18. *Johnston D.H., Shriver D.F.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1045.
19. *Tremayne M., Lightfoot P., Mehta M.A. et al.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. P. 191.
20. *Pettit L.D., Bruckenstein S.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 4783.
21. *Сухомин А.М.* Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1959. 96 с.
22. *Стокс Р., Робинсон Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 647 с.
23. *Ue M., Ida K., Mori S.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 11. P. 2989.
24. *Henderson W.A.* Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts // In: *Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. (Eds.)*, Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. New York: Springer, 2014. P. 1–92.
25. *Ue M.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 12. P. 3336.