

## СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА $\text{Li}^+$ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2019 г. П. Р. Смирнов\*

*Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия  
\*e-mail: prs@isuct.ru*

Поступило в Редакцию 30 мая 2019 г.

После доработки 30 мая 2019 г.

Принято к печати 25 июня 2019 г.

Обобщены литературные данные различных методов исследования по структурным характеристикам ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в ряде кислородсодержащих растворителей. Обсуждены координационные числа катиона  $\text{Li}^+$ , межчастичные расстояния и типы ионной ассоциации. Количество координированных молекул растворителя и расстояние  $\text{Li}^+\text{--O}$  в первой координационной сфере не зависят от природы рассмотренных растворителей.

**Ключевые слова:** координационное число, межчастичное расстояние, ионная пара

**DOI:** 10.1134/S0044460X19120199

Сольватация иона лития привлекает внимание исследователей в связи с технологическим использованием лития в батареях, различных сплавах и смазочных материалах. Соли лития проявляют значительную физиологическую активность, например, они применяются при лечении маниакально-депрессивного психоза и некоторых вирусных заболеваний.

Исследование структуры ближнего окружения ионов лития в водных растворах его солей проводилось во многих работах самыми различными методами. Тем не менее, некоторые из поставленных в этих работах вопросов остаются открытыми, в частности, однозначно не установлены координационное число иона  $\text{Li}^+$  и расстояния до гидратирующих молекул воды. Еще больше неопределенностей возникает при описании параметров второй координационной сферы катиона и структурных особенностей ионной ассоциации. Обзор исследований, проведенных до 2005 года, см. [1].

Еще больше неясностей в структуре сольватных комплексов иона  $\text{Li}^+$  в неводных растворителях, несмотря на широкое использование таких электролитов в аккумуляторных батареях. Формирование в таких системах ионных пар и более сложных ассоциатов может напрямую влиять

на быстроту зарядки современных батарей и возможность создавать в них высокое напряжение [2].

Чем сложнее молекулы растворителей, тем меньше проведено исследований по поведению иона лития в таких растворителях. Для определения структурных параметров ближнего окружения иона лития в неводных растворителях необходимо выявить закономерности формирования структуры катиона лития в некоторых исследованных системах, которые бы позволили делать прогнозы о его ближнем порядке в других малоизученных растворах. Для выявления зависимости структурных характеристик сольватации катиона от физико-химических свойств растворителей необходимо выбрать систему сравнения, в которой структура сольватного окружения иона  $\text{Li}^+$  наиболее изучена, и затем проследить происходящие структурные изменения при переходе к другим растворителям.

В качестве базовой системы могут служить водные растворы солей лития как наиболее изученные. Поэтому следовало сначала проанализировать исследования структуры водных растворов солей лития после 2005 года (не включенные в обзор [1]) и на основании систематизации данных дополнить или подтвердить итоговые характеристики, опубликованные ранее, и затем обобщить

и проанализировать опубликованные работы, в которых исследована структура сольватных комплексов иона лития в неводных растворителях. Так как растворители слишком многообразны и в одной работе невозможно описать все возможные варианты, нами рассмотрены только кислородсодержащие системы и на основании сравнения полученных результатов сделаны выводы об особенностях формирования структуры иона  $\text{Li}^+$  в различных растворителях. Так как все рассмотренные растворители координированы катионом через атомы кислорода их молекул, акцент сделан на взаимодействии  $\text{Li}^+-\text{O}$ .

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в воде.** В обзоре [1] утверждается: «координационное число иона  $\text{Li}^+$  в концентрированных водных растворах равно четырем с образованием координационной сферы из молекул воды, расположенных вокруг иона на среднем расстоянии 0.195–0.22 нм в виде правильного тетраэдра». Подтверждение этому тезису было получено и в ряде последующих работ, выполненных различными методами. Методом молекулярной динамики установлено координационное число иона  $\text{Li}^+$  4 в работах [3] (расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$  0.199 нм), [4] (в 3 М. растворе  $\text{LiCl}$  и в 1.5 М. растворе  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), [5] в 1 М. и 9 М. растворах  $\text{LiI}$ , [6] и [7] ( $\text{KЧ} = 4.1$  и  $4.2$  в зависимости от разновидности метода).

Методом нейтронографии  $\text{KЧ}$  иона  $\text{Li}^+$  определено близким к 4 для 9.37 М. раствора хлорида лития с расстоянием до координированных молекул 0.202 нм [8] и в растворе  $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  (1:40, расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$  0.195 нм) [9]. В работе [10] анализируется корреляция между  $\text{KЧ}$  и ионными радиусами, а также используется метод РСА для большого количества кристаллов и метод ИК спектроскопии для растворов. На основании этого сделан вывод о координационном числе иона лития 4 и о формировании этим ионом второй координационной сферы в водных растворах в отличие от остальных ионов щелочных металлов.

Методом РСА исследован 3.1 М. водный раствор тетрабората лития. Расстояние до 4 молекул воды в первой сфере равно 0.198 нм [11]. Плотная координационная сфера из 4 молекул воды в водном растворе метабората лития подтверждена методами КР и анализа термодинамического равновесия [12].

Следующий тезис обзора [1] гласил: «при разбавлении возможно увеличение координационного числа катиона до 6, причем расстояние  $\text{Li}^+-\text{OH}_2$ , вероятно, находится в тех же пределах». Этот вывод также нашел подтверждение в последующих исследованиях. В работе [13] методом нейтронографии были изучены растворы нитрата лития в тяжелой воде  $(\text{LiNO}_3)_x(\text{D}_2\text{O})_{x-1}$ , где  $x = 0.1, 0.05$  и  $0.01$ . Для раствора с  $x = 0.1$   $\text{KЧ}$  катиона равно 4.12 с межчастичным расстоянием 0.197 нм, а для раствора с  $x = 0.01$   $\text{KЧ} = 6$ , расстояние  $\text{Li}-\text{O}$  0.200 нм, что свидетельствует о зависимости  $\text{KЧ}$  иона  $\text{Li}^+$  от концентрации. Тем же методом найдено, что число молекул воды в первой координационной сфере иона  $\text{Li}^+$  в водном растворе, содержащем 10% мочевины и 10% хлорида лития, равно  $5.2 \pm 0.3$ , расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$   $0.195 \pm 0.001$  нм [14]. Были исследованы разбавленные водные растворы хлорида и перхлората лития [15]. В 0.5 М. растворе  $\text{LiCl}$   $\text{KЧ} = 5.9 \pm 0.1$ , расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$   $0.201 \pm 0.002$  нм, а в 0.54 М. растворе  $\text{LiClO}_4$   $\text{KЧ} = 6.1 \pm 0.1$ , расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$   $0.197 \pm 0.002$  нм. На основании того, что в концентрированных растворах  $\text{KЧ}$  иона  $\text{Li}^+$  принято считать равным 4, а в работах [14, 15] оно установлено равным 6, еще раз подчеркивается зависимость этого параметра от концентрации. В работе [16] приводятся нейтронографические результаты для 1, 3 и 6 М. водных растворов хлорида лития и 1.5 М. раствора сульфата лития. В 1 М. растворе  $\text{LiCl}$   $\text{KЧ} = 4.8(3)$ , в 3 М. растворе –  $4.9(3)$ , в 6 М. растворе –  $4.3(2)$ , в растворе сульфата лития – 5.0.

В нескольких работах зафиксировано уменьшение количества молекул воды в координационной сфере иона  $\text{Li}^+$ . Методами РСА и молекулярной динамики установлено, что гидратное число иона лития равно 4.1 для 0.5 М. раствора и 3.93 для 4 М. раствора хлорида лития [17]. Расстояние  $\text{Li}^+-\text{O}$  0.197 нм. Исследование более концентрированных растворов (6, 7 и 14 моль/кг) теми же методами также показало уменьшение гидратного числа иона лития с увеличением концентрации [18].

В исследованиях с применением методов Монте Карло, молекулярной динамики и методов дифракции нейтронов и синхротронного рентгеновского излучения установлено, что координационная сфера  $\text{Li}^+$  в концентрированных растворах хлорида лития (от 2 до 15 моль/кг) включает только 2.5–3.0 молекулы воды, при формировании

ионной пары только в самом концентрированном растворе [19–21].

На основании нейтронографического изучения концентрированного водного раствора аланина-та лития установлено, что в ближнее окружение катиона входит  $2.4 \pm 0.1$  молекулы  $D_2O$  с расстояниями  $Li^+-O$   $0.197 \pm 0.001$  нм и  $2.3 \pm 0.2$  атома кислорода аланината с расстоянием  $Li^+-O_{\text{аланинат}}$   $0.238 \pm 0.001$  нм [22]. Методом молекулярной динамики показано, что при увеличении концентрации водного раствора хлорида лития от 0.22 до 3.97 моль/л количество молекул воды в тетраэдрически сформированной координационной сфере иона  $Li^+$  уменьшается от 4 до 3, молекула  $H_2O$  замещается при этом на ион  $Cl^-$  [23].

Ранее было отмечено, что ион  $Li^+$  начинает формировать вторую координационную сферу на расстоянии 0.405–0.415 нм даже в концентрированных растворах. Количество молекул воды в ней увеличивается при разбавлении до максимального значения 12 [1]. Методом РСА установлено, что в 3.1 М. водном растворе тетрабората лития катион  $Li^+$  образует вторую координационную сферу из 8 молекул воды на расстоянии 0.428 нм [11]. Методом нейтронографии получено, что в водном растворе, содержащем 10% мочевины и 10% хлорида лития, вторая координационная сфера включает  $7.2 \pm 0.3$  молекулы воды на расстоянии  $0.425 \pm 0.001$  нм [14]. Методом молекулярной динамики также обнаружена у катиона  $Li^+$  вторая координационная сфера на расстоянии 0.41 нм, количество молекул воды в которой уменьшается от 14.16 до 12.46 с увеличением концентрации от 1 до 5 моль/кг [24].

Что касается ионной ассоциации, то, как следует из вышеприведенных работ, в концентрированных растворах солей лития формируются контактные ионные пары с некоторыми противоионами. Это сопровождается уменьшением количества молекул воды в первой координационной сфере катиона. Методом молекулярной динамики установлено, что в водных растворах  $LiBF_4$  и  $LiPF_6$  предпочтительно формирование контактных ионных пар монодентатного типа [25]. В работе [26] методом молекулярной динамики установлено, что в растворах нитрата лития ионная ассоциация выражена достаточно слабо.

Методом молекулярной динамики исследована структура водных растворов хлорида лития при

трех разных концентрациях [24]. Количество молекул воды в первой координационной сфере иона лития при увеличении концентрации от 1 до 5 моль/кг уменьшается от 3.96 до 3.78. Расстояние  $Li^+-OH_2$  составляет 0.19 нм. В первой сфере фиксируется усредненное незначительное количество хлорид-ионов ( $r_{Li^+-Cl^-}$  0.23 нм), увеличивающееся соответственно от 0.04 до 0.22. Анионы занимают места и во второй координационной сфере иона  $Li^+$  на расстоянии 0.46 нм. Их усредненное количество с возрастанием концентрации увеличивается от 0.61 до 2.26. Тем же методом исследована структура растворов хлорида лития в широком диапазоне концентраций (0.11–19.28 моль/л) [27]. В разбавленных растворах ион  $Li^+$  координирует 4 молекулы воды и формирует вторую координационную сферу из ~8–10 молекул растворителя. При увеличении концентрации хлорид-ион начинает постепенно встраиваться в первую и вторую координационные сферы катиона.

Методом молекулярной динамики и обратным методом Монте Карло были исследованы высококонцентрированные водные растворы хлорида лития [28]. В наименее концентрированном растворе (3.74 моль/кг) ближнее окружение иона  $Li^+$  состоит из 4 молекул воды. Ионных пар в данном растворе не зафиксировано. При увеличении концентрации количество ионных пар возрастает. При этом количество взаимодействий  $Li^+-Cl^-$  даже в самом концентрированном растворе (19.55 моль/кг) не превышает 1.28. Количество молекул воды в ближнем окружении катиона с возрастанием концентрации уменьшается, и происходит замещение воды на хлорид-ионы. Однако сумма молекул воды и ионов хлора остается постоянной (4) во всем концентрационном интервале.

Методом молекулярной динамики исследована структура концентрированных растворов солей лития в интервале от 1 до 20 моль/л с четырьмя различными анионами [бис(триформетансульфонил)имид, бис(трифлоросульфони)имид, трифлорметансульфонат и нитрат] [29]. В 1 М. растворе КЧ катиона практически одинаково независимо от аниона и примерно равно 4.3. С увеличением концентрации количество молекул воды в первой координационной сфере иона  $Li^+$  резко уменьшается, что свидетельствует об интенсивном формировании в растворах ионных пар [29]. В 20 М. растворе

нитрата лития количество молекул растворителя в ближнем окружении катиона меньше двух.

Следовательно, ионы Li<sup>+</sup> не склонны к образованию ионных пар с противоионами в разбавленных растворах. Это не исключает их появления в системах в незначительных количествах, а свидетельствует лишь о том, что ассоциаты не определяют *D*-структуру растворов.

Обзор современных исследований, направленных на изучение структуры ближнего окружения иона Li<sup>+</sup>, подтверждает сделанные ранее обобщения. Дополнением может служить то, что расстояние до молекул воды второй координационной сферы, согласно экспериментальным работам [11] и [14], может быть несколько больше ранее заявленного вплоть до 0.428 нм.

**Структура ближнего окружения иона Li<sup>+</sup> в метаноле.** Координационное число иона лития в метаноле на основании выявленных корреляций между ИК и ЯМР спектрами было предсказано равным 4 сравнительно давно [27, 30]. Позднее методом молекулярной динамики КЧ иона Li<sup>+</sup> определено равным 4 с расстоянием Li<sup>+</sup>–O 0.190–0.202 нм [6, 31–33].

Методом дифракции нейтронов исследованы концентрированные растворы бромида (25 мол%) и иодида (33 мол%) лития в метаноле [34]. Для ближнего окружения катиона в растворе LiBr установлены следующие параметры: расстояние Li<sup>+</sup>–O 0.197±0.005 нм, КЧ = 3.0±0.5, для раствора LiI – Li<sup>+</sup>–O 0.193±0.005 нм, КЧ = 1.8±0.5. Одно или два места в координационной сфере катиона могут быть заняты анионами. Путем *ab initio* вычислений найдено, что в кластерах Li<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>*n*</sub> (*n* = 1–5) в газовой фазе катион образует первую сферу из 4 молекул метанола [35]. Пятая молекула растворителя вытесняется во вторую координационную сферу, так как ион лития может разместить около себя не более 4 молекул. Этому противоречат результаты работы, выполненной методом РСА [36]. В ней установлено уменьшение количества взаимодействий Li<sup>+</sup>–O от 5.9±0.1 до 1.5±0.1 в метанольных растворах хлорида лития и от 6.2±0.1 до 4.8±0.1 в растворах иодида лития при увеличении концентрации от 1 до 6 моль/л. Расстояния Li<sup>+</sup>–O при этом равны 0.206 нм в растворе LiCl и 0.197 нм в растворе LiI. В более концентрирован-

ных системах происходит формирование ионных пар.

Исследование растворов солей лития в метаноле методом масс-спектрометрии позволило заключить, что количество молекул растворителя в координационной сфере катиона увеличивается, если в качестве аниона выступает не хлорид-, а иодид-ион. Это объясняется более слабым взаимодействием иона Li<sup>+</sup> с анионом I<sup>-</sup>, что усиливает взаимодействие катиона с молекулами растворителя. Катион может включать в координационную сферу до 6 молекул метанола [37, 38]. Методом молекулярной динамики показано, что в системах LiX–H<sub>2</sub>O, где X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ионная ассоциация наиболее сильна в растворах фторида лития, и в его первой координационной сфере остается небольшое количество молекул растворителя (2.7) [39]. В системе LiI–CH<sub>3</sub>OH количество молекул метанола в ближнем окружении катиона равно 4.4, так как диэлектрическая проницаемость метанола значительно меньше, чем у воды, и ионы Li<sup>+</sup> хуже удерживают около себя молекулы растворителя. Кроме того, увеличение радиуса катиона или аниона в ионной паре ослабляет межионное взаимодействие в ней. Методом молекулярной динамики установлено, что в растворах галогенидов лития в метаноле формируются стабильные контактные ионные пары [40].

Таким образом, ион Li<sup>+</sup> координирует в первой сфере 4–6 молекул метанола, находящихся в интервале расстояний Li<sup>+</sup>–O 0.190–0.207 нм. Формируется вторая сфера из 4 молекул растворителя на расстоянии Li<sup>+</sup>–O<sub>II</sub> 0.420 нм. Можно предположить, что если в растворе без дефицита растворителя сольватное число иона лития будет 6, то и количество молекул во второй сфере также увеличится, как минимум до 6. Для растворов солей лития в метаноле характерна ионная ассоциация.

Из сравнения структурных характеристик ближнего окружения иона лития в метаноле и воде следует:

– количество молекул растворителя, координируемое ионом, одинаково (совпадение гидратного и сольватного чисел для этого катиона отмечено достаточно давно на основании анализа химических сдвигов в водных растворах солей лития [41]);

– расстояние между катионом  $\text{Li}^+$  и молекулами растворителя первой сферы в метаноле немного меньше, чем в воде, однако учитывая, что приведенные интервалы достаточно велики, можно предположить, что это расстояние в воде и в метаноле примерно одинаково;

– количество молекул растворителя во второй сфере катиона в метаноле значительно меньше, так как молекула метанола способна образовать лишь две водородные связи, в отличие от молекулы воды, формирующей четыре связи, а из-за большего объема молекулы спирта увеличивается расстояние от катиона до второй координационной сферы;

– формирование ионных ассоциатов предпочтительно в метаноле, так как диэлектрическая проницаемость метанола почти в 2 раза меньше, чем воды, и это способствует усилению ион-ионных взаимодействий.

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в ДМСО.** Исследование структуры сольватных комплексов иона  $\text{Li}^+$  в ДМСО было проведено методами колебательной спектроскопии. ИК спектры в дальней инфракрасной области получены для 0.5 М. растворов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiClO}_4$  в ДМСО [42]. На основании экспериментальных результатов сделано предположение, что ион  $\text{Li}^+$  координирует 5 молекул растворителя, которые образуют первую координационную сферу в виде тригональной бипирамиды. Кроме того, получено доказательство ионной ассоциации. Методом спектроскопии КР кажущееся сольватное число иона  $\text{Li}^+$  в 0.75 М. растворе нитрата лития в ДМСО равно 4 [43]. Малое значение КЧ иона лития по сравнению с ионами натрия и калия при наиболее сильном взаимодействии этого иона с молекулами ДМСО авторы объясняют стерическими ограничениями. Тем же методом исследованы растворы трифторметансульфоната лития в интервале концентраций от 1.0 до 4.6 моль/л [44]. КЧ катиона  $\text{Li}^+$  3.5 для разбавленного раствора уменьшается при увеличении концентрации до 2.5, что объясняется проявлением ионной ассоциации.

Методом молекулярной динамики исследована система ион  $\text{Li}^+$ –215 молекул ДМСО и рассмотрены катионы с двумя различными наборами потенциалов взаимодействия [45]. Результаты для

различных моделей несколько отличались друг от друга. В одном случае ион лития формирует первую координационную сферу из 5 молекул ДМСО, располагающихся вокруг катиона или в виде тригональной бипирамиды или в виде искаженной квадратной пирамиды, расстояние  $\text{Li}^+$ –O 0.193 нм. В другом случае ион  $\text{Li}^+$  координирует 6 молекул ДМСО, которые располагаются вокруг катиона в виде октаэдра, расстояние  $\text{Li}^+$ –O 0.214 нм. Предполагается и формирование второй координационной сферы из ~20 молекул ДМСО, расстояние  $\text{Li}^+$ –O<sub>II</sub> 0.65–0.68 нм. Путем квантово-химических вычислений, проведенных для комплекса  $[\text{Li}(\text{DMSO})_n]^+$ , КЧ иона лития в ДМСО равно 4 [46]. Методом молекулярной динамики исследована система ион  $\text{Li}^+$ –ион  $\text{I}^-$ –341 молекула ДМСО [47], в которой ион  $\text{Li}^+$  координирует 4 молекулы растворителя, расстояние  $\text{Li}^+$ –O 0.193 нм. Тем же методом для системы ион  $\text{Li}^+$ –511 молекул ДМСО найдено расстояние  $\text{Li}^+$ –O 0.235 нм, а КЧ – 6 [48]. Согласно результатам спектроскопии КР, сольватное число иона  $\text{Li}^+$  изменяется от 4.3 до 3.0 в растворах  $\text{LiBF}_4$  в ДМСО в интервале концентраций 1.16–3.59 моль/кг [49]. При исследовании комплексов  $[\text{Li}(\text{DMSO})_n]^+$  ( $n = 1-6$ ) с использованием теории функционала плотности была отмечена наиболее высокая стабильность комплекса  $[\text{Li}(\text{DMSO})_4]^+$  [50].

Методом ЯМР установлено, что ион  $\text{Li}^+$  не образует контактных ионных пар с ионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  [51]. Сочетанием экспериментальных методов РСА и нейтронографии и расчетных *ab initio* и молекулярной динамики при исследовании 1.3 М. растворов иодида лития в ДМСО установлено, что в системе формируется ионная пара с расстоянием  $\text{Li}^+$ – $\text{I}^-$  0.279 нм, КЧ иона лития 4; в среднем 0.8 иона иода входит в первую сферу катиона, расстояние  $\text{Li}^+$ –O 0.202 нм [52].

Обобщая вышеизложенный материал, можно отметить, что сольватное число иона лития в ДМСО находится в интервале от 4 до 6, расстояние  $\text{Li}^+$ –O составляет ~0.193 нм. Информация о второй координационной сфере иона  $\text{Li}^+$ , приведенная лишь в работе [45], не представляется надежной. Маловероятно, что катион, имеющий единичный заряд, способен удерживать 20 молекул ДМСО на столь значительном расстоянии – 0.65 нм.

Большой размер молекул ДМСО и отсутствие возможности образовывать водородные связи друг с другом не способствуют их координации во второй сфере иона Li<sup>+</sup>. Можно предположить, что не столь сильно связанный водородными связями растворитель не препятствует возникновению межмолекулярных взаимодействий, и это приводит к образованию ионных ассоциатов.

Сравнивая структуры ближнего окружения иона лития в воде и в ДМСО, можно отметить сходство характеристик первой координационной сферы и по координационному числу и по расстояниям Li<sup>+</sup>–O. Различие состоит в том, что, во-первых, катион, вероятно, не формирует в диметилсульфоксиде второй координационной сферы, а во-вторых, – в этом растворителе возрастает склонность иона Li<sup>+</sup> к ассоциации.

**Структура ближнего окружения иона Li<sup>+</sup> в этиленкарбонате.** КЧ иона Li<sup>+</sup> в этиленкарбонате, равное четырем, было установлено методом спектроскопии КР достаточно давно [53]. Методом молекулярной динамики для системы ион Li<sup>+</sup>–ион BF<sub>4</sub><sup>–</sup>–214 молекул этиленкарбоната найдено, что в первую сферу иона Li<sup>+</sup> входит 4 сильно связанных молекулы растворителя, располагающихся вокруг катиона тетраэдрически [54]. Такая геометрия нашла подтверждение и в результате *ab initio* вычислений [55], и в расчетах с использованием теории функционала плотности [56]. Весьма странный результат получен методом ЯМР [57]. В разбавленном растворе ( $R = [\text{Li}^+]/[\text{этиленкарбонат}] \leq 0.1$ ) катион координирует 7 молекул растворителя, а с увеличением концентрации ( $R = 0.33$ ) сольватное число иона Li<sup>+</sup> уменьшается до 3. Высокое значение КЧ иона Li<sup>+</sup> получено и методом молекулярной динамики [58]. В бесконечно разбавленном растворе LiBF<sub>4</sub> катион Li<sup>+</sup> координирует 6 молекул этиленкарбоната, тогда как при увеличении концентрации раствора до 1 моль/л КЧ уменьшается до 5. Координация осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, и по мнению авторов, 6 молекул растворителя могут свободно располагаться в первой координационной сфере катиона без каких-либо стерических ограничений.

Исследования методом молекулярной динамики растворов бистрифторметансульфонамида лития в этиленкарбонате с мольными соотношениями 1:10 и 1:20 [59] показали, что в более концен-

трированном растворе координационная сфера катиона включает 2.7–2.8 атомов кислорода молекул растворителя и ~1 атом кислорода аниона. В более разбавленном растворе в координационную сферу входят ~3 атома кислорода молекул растворителя и ~0.7 атома кислорода аниона. Расстояние Li<sup>+</sup>–O сохраняется постоянным (0.195 нм). В системе LiPF<sub>6</sub>–этиленкарбонат в первой координационной сфере иона лития находятся 3.6 атомов кислорода молекул этиленкарбоната на расстоянии 0.198 нм [60]. В координационную сферу катиона входят и 0.8 атома фтора аниона, свидетельствуя об образовании контактной ионной пары. Для системы LiPF<sub>6</sub>–этиленкарбонат при концентрации 0.55 моль/л количество молекул растворителя в ближнем окружении иона Li<sup>+</sup> равно 4, расстояние Li<sup>+</sup>–O 0.192 нм [61]. Среднее число атомов кислорода карбонильных групп этиленкарбоната в первой координационной сфере иона Li<sup>+</sup> равно 5.2 при концентрации LiPF<sub>6</sub> 0.1 моль/л и 4.0 при концентрации 1 моль/л [62]. При возрастании концентрации происходит увеличение количества контактных ионных пар. Для системы 1 молекула LiPF<sub>6</sub>–63 молекулы этиленкарбоната установлено, что ион Li<sup>+</sup> координирует 4 атома кислорода карбонильных фрагментов молекул растворителя [63]. Ионные пары отсутствуют. Координацию ионом Li<sup>+</sup> четырех молекул этиленкарбоната и расстояние Li<sup>+</sup>–O 0.178 нм подтверждены в работе [64].

С использованием методов КР спектроскопии и дифракции нейтронов исследованы концентрированные растворы трифторметансульфоната лития в этиленкарбонате [65]. В 10%-ном растворе катион координирует 4 молекулы этиленкарбоната, расстояние Li<sup>+</sup>–O<sub>ЭК</sub> 0.190±0.001 нм. В растворе 25 мол%-ном растворе в первую координационную сферу катиона входит три молекулы этиленкарбоната и один анион. Согласно методу теории функционала плотности, ближнее окружение иона Li<sup>+</sup> в этиленкарбонате при 450 К состоит из ~4 молекул растворителя в зависимости от предела интегрирования, расстояние Li<sup>+</sup>–O 0.200 нм [66]. Методом молекулярной динамики подтверждено, что в системе ион Li<sup>+</sup>–800 молекул этиленкарбоната КЧ иона Li<sup>+</sup> равно 4, расстояние Li<sup>+</sup>–O<sub>ЭК</sub> 0.190 нм [67].

Таким образом вновь наблюдается сходство характеристик первой координационной сферы ка-

тиона в различных растворителях по координационному числу и по расстояниям  $\text{Li}^+\text{--O}$ . Различие состоит в том, что, во-первых, катион не формирует в этиленкарбонате второй координационной сферы, во-вторых, в этом растворителе возрастает склонность иона  $\text{Li}^+$  к ассоциации.

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в этилметилкарбонате.** Методом молекулярной динамики для системы 1 молекула  $\text{LiPF}_6$ –63 молекулы этилметилкарбоната установлено, что ион  $\text{Li}^+$  координирует 3 атома кислорода карбонильных фрагментов [63]. В координационную сферу катиона входит 1 анион  $\text{PF}_6^-$ .

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в пропиленкарбонате.** Методом молекулярной динамики для системы 1 ион  $\text{Li}^+$ –1 ион  $\text{BF}_4^-$ –214 молекул пропиленкарбоната найдено, что в первую сферу иона  $\text{Li}^+$  входит четыре сильно связанных молекулы растворителя, располагающихся вокруг катиона тетраэдрически [54].

Методом спектроскопии КР исследованы растворы  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате в интервале концентраций от 0 до 3 моль/л. Сольватное число иона  $\text{Li}^+$  в системе  $\text{LiPF}_6$ –пропиленкарбонат находится в интервале 2.5–3.0 [68], тогда как в системе  $\text{LiBF}_4$ –пропиленкарбонат – 1.2–1.6 [69]. Малое значение сольватного числа катиона в системе  $\text{LiBF}_4$ –пропиленкарбонат связано с формированием контактных ионных пар  $\text{Li}^+\text{--BF}_4^-$ . Согласно результатам ИК спектроскопии, для растворов  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате в диапазоне концентраций 0.12–1.29 моль/л сольватное число катиона находится в интервале 1.7–2.3, в системе  $\text{LiSCN}$ –пропиленкарбонат (диапазон концентраций 0.13–1.19 моль/л) значение сольватного числа катиона 1.6–2.0 [70]. Малое значение сольватного числа объясняется объемным эффектом молекул растворителя и формированием контактных ионных пар. Методом ИК спектроскопии найдено, что в растворах перхлората лития в пропиленкарбонате (концентрация от 0 до 1.74 моль/л) количество молекул пропиленкарбоната в ближнем окружении иона  $\text{Li}^+$  3, а не 4 [71].

Методом молекулярной динамики установлено, что в бесконечно разбавленном растворе  $\text{LiBF}_4$  катион координирует 6 молекул пропиленкарбоната, тогда как при увеличении концентрации до

1 моль/л КЧ уменьшается до 5 [58]. Координация происходит через атом кислорода карбонильной группы, и 6 молекул растворителя могут свободно располагаться в первой координационной сфере катиона без каких-либо стерических ограничений. Однако большинство результатов свидетельствуют в пользу КЧ иона  $\text{Li}^+$  близкого к четырем. Методом нейтронографии установлено, что в 10 мол. %-ном растворе  $\text{LiPF}_6$  в пропиленкарбонате первая координационная сфера катиона состоит в среднем из 4.5 молекул пропиленкарбоната, расстояние  $\text{Li}^+\text{--O}$  0.204 нм [72].

По данным метода молекулярной динамики для системы  $\text{LiPF}_6$ –пропиленкарбонат с концентрацией 0.45 моль/л, в ближнем окружении иона  $\text{Li}^+$  находятся 4 молекулы растворителя, расстояние  $\text{Li}^+\text{--O}$  0.194 нм [61]. Не смотря на различный размер молекул растворителя расстояния  $\text{Li}^+\text{--O}$  в этиленкарбонате и пропиленкарбонате близки. Это возможно лишь при электростатическом характере взаимодействия  $\text{Li}^+\text{--O}$ . Сочетанием методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) и молекулярной динамики найдено, что в ближнем окружении иона  $\text{Li}^+$  находятся 4.5 молекулы пропиленкарбоната [73]. Методом молекулярной динамики подтверждено координирование ионом  $\text{Li}^+$  четырех молекул пропиленкарбоната с расстоянием  $\text{Li}^+\text{--O}$  0.178 нм [64]. По расчетам методом теории функционала плотности, ближнее окружение иона  $\text{Li}^+$  в пропиленкарбонате при 350 и 450 К состоит из ~4 молекул растворителя в зависимости от предела интегрирования [66].

Особый интерес представляет формирование в таких системах ионных пар и более сложных ассоциатов. Методами спектроскопии КР и ИК [74] и путем квантово-химических расчетов [75] установлено, что в растворах перхлората лития образуются контактные ионные пары с бидентатной координацией аниона. Методом ИК спектроскопии подтверждено, что в растворах перхлората лития в пропиленкарбонате в диапазоне концентраций от 0 до 1.74 моль/л контактные ионные пары формируются даже при сравнительно низких концентрациях [71].

Методом молекулярной динамики установлено, что в 0.5 и 1 М. растворах  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$  контактные ионные пары плохо образуются между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{PF}_6^-$ , в то время как между ионами  $\text{Li}^+$  и

$\text{BF}_4^-$  они формируются интенсивно [76]. В растворах  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiPF}_6$  в пропиленкарбонате предпочтительно формирование контактных ионных пар монодентатного типа [25].

Для структуры ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в пропиленкарбонате можно лишь повторить выводы, сделанные для вышерассмотренных растворителей о схожести в характеристиках первой координационной сферы катиона.

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в диметилкарбонате.** Методом молекулярной динамики для системы 1 ион  $\text{Li}^+$ –1 ион  $\text{BF}_4^-$ –214 молекул диметилкарбоната получено, что в первую сферу иона  $\text{Li}^+$  входит 4 сильно связанных молекулы растворителя с тетраэдрическим расположением вокруг катиона [54]. Методом молекулярной динамики исследована система  $\text{LiPF}_6$ –диметилкарбонат [60]. В первой координационной сфере иона лития на расстоянии 0.198 нм находятся 2.7 атомов кислорода, принадлежащих молекулам диметилкарбоната. В координационную сферу катиона входят 1.7 атома фтора аниона, что подтверждает образование контактной ионной пары.

Методом молекулярной динамики подтверждено координирование ионом  $\text{Li}^+$  4 молекул диметилкарбоната с расстоянием  $\text{Li}^+$ –O 0.178 нм [64]. Приводятся и другие значения КЧ катиона. Методом молекулярной динамики установлено, что в бесконечно разбавленном растворе  $\text{LiBF}_4$  катион координирует 6 молекул диметилкарбоната, тогда как при увеличении концентрации до 1 моль/л КЧ уменьшается до 5 [58]. Координация растворителя происходит через атом кислорода карбонильной группы. 6 молекул растворителя могут свободно располагаться в первой координационной сфере катиона без каких-либо стерических ограничений. Среднее число атомов кислорода карбонильных групп диметилкарбоната в первой координационной сфере иона  $\text{Li}^+$  равно 2.6 при концентрации  $\text{LiPF}_6$  0.1 моль/л и 2.3 при концентрации 1 моль/л [62]. В 0.1 моль/л растворе формируются контактные ионные пары с количеством взаимодействий  $\text{Li}^+$ –P 1.7, а в 1.0 моль/л растворе –2.1.

Методом дифракции нейтронов исследован 9.6 мол. %-ный раствор  $\text{LiPF}_6$  в диметилкарбонате [77]. В ближнюю сферу иона  $\text{Li}^+$  входят ~3 молекулы растворителя и один анион, расстояния  $\text{Li}^+\cdots\text{O}$  0.208±0.002  $\text{Li}^+\cdots\text{F}(\text{PF}_6^-)$  0.203±0.006 нм.

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в диметоксиэтаноле.** Методом молекулярной динамики установлено, что в бесконечно разбавленном растворе  $\text{LiBF}_4$  катион координирует 6 молекул диметоксиэтанола, тогда как при увеличении концентрации до 1 моль/л КЧ уменьшается до 5 [58]. Координация осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, и 6 молекул растворителя могут свободно располагаться в первой координационной сфере катиона без каких-либо стерических ограничений.

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в N-метилацетамиде.** По данным метода молекулярной динамики, КЧ иона  $\text{Li}^+$  в данном растворителе в системе  $\text{Li}^+$ –255 молекул амида равно 4.95 (313 К) [78].

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в метилацетате и метилформиате.** Методом спектроскопии КР найдено, что в растворах  $\text{LiAsF}_6$  в метилацетате и метилформиате в концентрационном диапазоне 0.18–4.1 моль/кг сольватное число катиона равно 4 [79]. Сольватация осуществляется через карбонильную группу. Представлено доказательство формирования в растворах контактных ионных пар между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{AsF}_6^-$ .

**Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в ацетоне.** Методом спектроскопии КР получено, что в растворах  $\text{LiAsF}_6$  в ацетоне в концентрационном диапазоне 0.2–4.1 моль/кг сольватное число катиона равно 4 [80]. Методом нейтронографии установлено, что в 6 мол%-ном растворе  $\text{LiBr}$  в ацетоне первая координационная сфера иона  $\text{Li}^+$  включает 3.2 атома кислорода карбонильной группы растворителя на расстоянии 0.224 нм и 0.8 иона  $\text{Br}^-$  с расстоянием  $\text{Li}^+$ – $\text{Br}^-$  0.286 нм [81].

На основании анализа вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы. Координационное число иона  $\text{Li}^+$  в концентрированных растворах кислородсодержащих растворителей равно 4 с расстоянием  $\text{Li}^+$ –O 0.195–0.22 нм. При разбавлении возможно увеличение координационного числа катиона до 6, межчастичное расстояние  $\text{Li}^+$ –O не изменяется. Ион  $\text{Li}^+$  формирует устойчивую вторую координационную сферу лишь в водных растворах, расстояние  $\text{Li}^+$ –O<sub>II</sub> 0.405–0.415 нм. Количество молекул воды в ней увеличивается при разбавлении, доходя до

максимального значения 12. Образование второй координационной сферы с незначительным количеством молекул растворителя возможно также в метанольных растворах. Ионы  $\text{Li}^+$  не склонны к образованию ионных пар с противоионами в разбавленных водных растворах. Формирование сольваторазделенных и контактных ионных пар может происходить лишь в концентрированных и насыщенных растворах. Возможность и интенсивность этого процесса зависят от химической природы противоионов. Для других растворителей ионная ассоциация с участием ионов лития характерна.

Выводы сделаны о структурообразующем поведении иона лития в растворителях, размер молекул которых не очень велик. В растворителях с большими объемными молекулами вид первой координационной сферы иона  $\text{Li}^+$  может изменяться. Так, например, в концентрированном растворе бис(трифторметан)сульфониламида лития в трис-(2,2,2-трифторэтил)фосфате вообще отсутствует ионная структурная упорядоченность, что вызвано большим объемом молекул растворителя [82].

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 187; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 2. P. 175. doi 10.1134/S1070363206020034
- Yamada Y., Furukawa K., Sodeyama K., Kikuchi K., Yaegashi M., Tateyama Y., Yamada A. // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. N 13. P. 5039. doi 10.1021/ja412807w
- Ikeda T., Boero M., Terakura K. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 034501. doi 10.1063/1.2424710
- Pluharova E., Mason P.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 117. N 46. P. 11766. doi 10.1021/jp402532e
- Allolio C., Salas-Illanes N., Desmukh Y.S., Hansen M.R., Sebastiani D. // J. Phys. Chem. (B). 2013. Vol. 117. N 34. P. 9939. doi 10.1021/jp4033468
- Zeng Y., Wang C., Zhang X., Ju S. // Chem. Phys. 2014. Vol. 433. P. 89. doi 10.1016/j.chemphys.2014.02.006
- Sripa P., Tongraar A., Kerdcharoen T. // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 208. P. 280. doi 10.1016/j.molliq.2015.04.054
- Yamaguchi T., Ohzono H., Yamagami M., Yamanaka K., Yoshida K., Wakita H. // J. Mol. Liq. 2010. Vol. 153. N 1. P. 2. doi 10.1016/j.molliq.2009.10.012
- Winkel K., Seidl M., Loerting T., Bove L.E., Imberti S., Molinero V., Bruni F., Mancinelli R., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. N 2. P. 024515. doi 10.1063/1.3528000
- Mähler J., Persson I. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. N 1. P. 425. doi 10.1021/ic2018693
- Zhou Y., Xu S., Fang Y., Fang C., Zhu F. // J. Cluster Sci. 2016. Vol. 27. P. 1131. doi 10.1007/s10876-015-0948-9
- Zhu F., Zhou Y., Fang C., Fang Y., Ge H., Liu H. // Phys. Chem. Liq. 2017. Vol. 55. N 2. P. 186. doi 10.1080/00319104.2016.1183003
- Kameda Y., Miyazaki T., Otomo T., Amo Y., Usuki T. // J. Solut. Chem. 2014. Vol. 43. N 9-10. P. 1588. doi 10.1007/s10953-014-0223-y
- Miyazaki T., Kameda Y., Amo Y., Usuki T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2013. Vol. 86. N 1. P. 104. doi 10.1246/bcsj.20120225
- Kameda Y., Maeda S., Amo Y., Usuki T., Ikeda K., Otomo T. // J. Phys. Chem. (B). 2018. Vol. 122. N 5. P. 1695. doi 10.1021/acs.jpcc.7b12218
- Mason P.E., Ansell S., Neilson G.W., Rempe S.B. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 5. P. 2003. doi 10.1021/jp511508n
- Bouazizi S., Nasr S. // J. Mol. Struct. 2007. Vol. 837. N 1-3. P. 206. doi 10.1016/j.molstruc.2006.10.017
- Bouazizi S., Nasr S. // J. Mol. Struct. 2008. Vol. 875. N 1-3. P. 121. doi 10.1016/j.molstruc.2007.04.017
- Harsányi I., Bopp Ph.A., Vrhovšek A., Pusztai L. // J. Mol. Liq. 2011. Vol. 158. N 1. P. 61. doi 10.1016/j.molliq.2010.10.010
- Harsanyi I., Pusztai L. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. N 20. P. 204503. doi 10.1063/1.4767437
- Harsanyi I., Temleitner L., Beuneu B., Pusztai L. // J. Mol. Liq. 2012. Vol. 165. P. 94. doi 10.1016/j.molliq.2011.10.014
- Kameda Y., Sasaki M., Amo Y., Usuki T. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. N 32-40. P. 3074. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.039
- Du H., Rasaiah J.C., Miller J.D. // J. Phys. Chem. (B). 2007. Vol. 111. N 1. P. 209. doi 10.1021/jp064659o

24. *Gee M.B., Cox N.R., Jiao Y., Benteinitis N., Weerasinghe S., Smith P.E.* // J. Chem. Theor. Comput. 2011. Vol. 7. N 5. P. 1369. doi 10.1021/ct100517z
25. *Takeuchi M., Matubayasi N., Kameda Y., Minofar B., Ishiguro S., Umebayashi Y.* // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. N 22. P. 6476. doi 10.1021/jp3011487
26. *Xie W.J., Zhang Z., Gao Y.Q.* // J. Phys. Chem. (B). 2016. Vol. 120. N 9. P. 2343. doi 10.1021/acs.jpcc.5b10755
27. *Singh M.B., Dalvi V.H., Gaikar V.G.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 20. P. 15328. doi 10.1039/C4RA15124K
28. *Pethes I.* // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 264. P. 179. doi 10.1016/j.molliq.2018.05.044
29. *Han S.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 2 / P. 609. doi 10.1039/C8RA09589B
30. *Symons M.C.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1983. Vol. 79. N 5. P.1273. doi 10.1039/F19837901273
31. *Impey R.W., Sprik M., Klein M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 20. P. 5900. doi 10.1021/ja00254a002
32. *Pagliai M., Cardini G., Schettino V.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. N 15. P. 7475. doi 10.1021/jp050428q
33. *Chowdhuri S., Chandra A.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. N 8. P. 084507. doi 10.1063/1.2172598
34. *Kameda Y., Ebata H., Usuki T., Uemura O.* // Physica (B). 1995. Vol. 213–214. P. 477. doi 10.1016/0921-4526(95)00185-C
35. *Garcia-Muruais A., Cabaleiro-Lago E.M., Hermida-Ramón J.M., Rios M.A.* // Chem. Phys. 2000. Vol. 254. N 2–3. P. 109. doi 10.1016/S0301-0104(00)00008-2
36. *Megyes T., Radnai T., Grósz T., Pálinkás G.* // J. Mol. Liq. 2002. Vol. 101. N 1–3. P. 3. doi 10.1016/S0167-7322(02)00098-3
37. *Megyes T., Radnai T., Wakisaka A.* // J. Phys. Chem. (A). 2002. Vol. 106. N 35. P. 8059. doi 10.1021/jp021028v
38. *Megyes T., Radnai T., Wakisaka A.* // J. Mol. Liq. 2003. Vol. 103–104. P. 319. doi 10.1016/S0167-7322(02)00150-2
39. *Kumar P., Kulkarni A.D., Yashonath S.* // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 34. P. 10921. doi 10.1021/acs.jpcc.5b00481
40. *Sarkar A., Dixit M.K., Tembe B.L.* // Chem. Phys. 2015. Vol. 447. P. 76. doi 10.1016/j.chemphys.2014.11.019
41. *Vogrin F.J., Malinowski E.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. N 17. P. 4876. doi 10.1021/ja00850a016
42. *Chang S., Schmidt P.P., Severson M.W.* // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. N 6. P. 1046. doi 10.1021/j100278a017
43. *Kloss A.A., Fawcett W.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94. N 24. P. 1587. doi 10.1039/A800427G
44. *Alia J.M., Edwards H.G.M.* // Vibr. Spectrosc. 2000. Vol. 24. N 2. P. 185. doi 10.1016/S0924-2031(00)00073-4
45. *Kalugin O.N., Adya A.K., Volobuev M.N., Kolesnik Y.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. P. 1536. doi 10.1039/b212269c
46. *Frolov Y.L., Guchik I.V., Shagun V.A., Vaschenko A.V., Trofimov B.A.* // J. Struct. Chem. 2003. Vol. 44. N 6. P. 927. doi 10.1023/B:JORY.0000034797.12076.f7
47. *Onthong U., Megyes T., Bakó I., Radnai T., Grósz T., Hermansson K., Probst M.* // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 401. N 1-3. P. 217. doi 10.1016/j.cplett.2004.11.005
48. *Kerisit S., Vijayakumar M., Han K.S., Mueller K.T.* // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142. N 22. P. 224502. doi 10.1063/1.4921982
49. *Xuan X., Wang J., Zhao Y., Zhu J.* // J. Raman Spectrosc. 2007. Vol. 38. N 7. P. 865. doi 10.1002/jrs.1732
50. *Sládeka V., Lukeš V., Brezaa M., Ilčina M.* // Comput. Theor. Chem. 2011. Vol. 963. N 2-3. P. 503. doi 10.1016/j.comptc.2010.11.020
51. *Cahen Y.M., Handy P.R., Roach E.T., Popov A.I.* // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. N 1. P. 80. doi 10.1021/j100568a018
52. *Megyes T., Bakó I., Radnai T., Grósz T., Kosztolányi T., Mroz B., Probst M.* // Chem. Phys. 2006. Vol. 321. N 1–2. P. 100. doi 10.1016/j.chemphys.2005.08.002
53. *Hyodo S.-A., Okabayashi K.* // Electrochim. Acta. 1989. Vol. 34. N 11. P. 1551. doi 10.1016/0013-4686(89)87040-9
54. *Soetens J.-C., Millot C., Maigret B.* // J. Phys. Chem. (A). 1998. Vol. 102. N 7. P. 1055. doi 10.1021/jp972457+
55. *Masia M., Probst M., Rey R.* // J. Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. N 6. P. 2016. doi 10.1021/jp036673w
56. *Bhatt M.D., Cho M., Cho K.* // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 257. N 5. P. 1463. doi 10.1016/j.apsusc.2010.08.073
57. *Castriota M., Cazzanelli E.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 12. P. 5537. doi 10.1063/1.1528190
58. *Postupna O.O., Kolesnik Y.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V.* // J. Phys. Chem. (B). 2011. Vol. 115. N 49. P. 14563. doi 10.1021/jp206006m
59. *Borodin O., Smith G.D.* // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 10. P. 4971. doi 10.1021/jp056249q
60. *Borodin O., Smith G.D.* // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 6. P. 1763. doi 10.1021/jp809614h
61. *Ganesh P., Jiang D., Kent P.R.C.* // J. Phys. Chem. (B). 2011. Vol. 115. N 12. P. 3085. doi 10.1021/jp2003529
62. *Tenney C.M., Cygan R.T.* // J. Phys. Chem. (C). 2013. Vol. 117. N 47. P. 24673. doi 10.1021/jp4039122
63. *Ong M.T., Verners O., Draeger E.W., van Duin A.C.T., Lordi V., Pask J.E.* // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 4. P. 1535. doi 10.1021/jp508184f

64. Skarmoutsos I., Ponnuchamy V., Vetere V., Mossa S. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2015. Vol. 119. N 9. P. 4502. doi 10.1021/jp511132c
65. Maeda S., Kameda Y., Amo Y., Usuki T., Ikeda K., Otomo T., Yanagisawa M., Seki S., Arai N., Watanabe H., Umebayashi Y. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2017. Vol. 121. N 48. P. 10979. doi 10.1021/acs.jpcc.7b10933
66. Pollard T.P., Beck T.L. // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 147. P. 161710. doi 10.1063/1.4992788.
67. Chang T.-M., Dang L.X. // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 147. P. 161709. doi 10.1063/1.4991565.
68. Kondo K., Sano M., Hiwara A., Omi T., Fujita M., Kuwae A., Iida M., Mogi K., Yokoyama H. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2000. Vol. 104. N 20. P. 5040. doi 10.1021/jp000142f.
69. Tsunekawa H., Narumi A., Sano M., Hiwara A., Fujita M., Yokoyama H. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2003. Vol. 107. N 39. P. 10962. doi 10.1021/jp0300546
70. Barthel J., Buchner R., Wismeth E. // *J. Solut. Chem.* 2000. Vol. 29. N 10. P. 937.
71. Brooksby P.A., Fawcett W.R. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2006. Vol. 64. N 2. P. 372. doi 10.1016/j.saa.2005.07.033
72. Kameda Y., Umebayashi Y., Takeuchi M., Wahab M.A., Fukuda S., Ishiguro S., Sasaki M., Amo Y., Usuki T. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2007. Vol. 111. N 22. P. 6104. doi 10.1021/jp072597b
73. Smith J.W., Lam R.K., Sheardy A.T., Shih O., Rizzuto A.M., Borodin O., Harris S.J., Prendergast D., Saykally R.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. N 43. P. 23568. doi 10.1039/c4cp03240c
74. Battisti D., Nazri G.A., Klassen B., Aroca R. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. N 22. P. 5826. doi 10.1021/j100124a007
75. Klassen B., Aroca R., Nazri G.A. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. N 22. P. 9334. doi 10.1021/jp9537825
76. Takeuchi M., Kameda Y., Umebayashi Y., Ogawa S., Sonoda T., Ishiguro S., Fujita M., Sano M. // *J. Mol. Liq.* 2009. Vol. 148. N 2–3. P. 99. doi 10.1016/j.molliq.2009.07.003
77. Kameda Y., Saito S., Umebayashi Y., Fujii K., Amo Y., Usuki T. // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 217. P. 17. doi 10.1016/j.molliq.2015.07.004
78. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *J. Theor. Comput. Chem.* 2012. Vol. 11. N 2. P. 361. doi 10.1142/S0219633612500241
79. Deng Z., Irish D.E. // *Can. J. Chem.* 1991. Vol. 69. N 11. P. 1766. doi 10.1139/v91-259
80. Deng Z., Irish D.E. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. Vol. 88. N 19. P. 2891. doi 10.1039/FT9928802891
81. Kameda Y., Kudoh N., Suzuki S., Usuki T., Uemora O. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001. Vol. 74. N 6. P. 1009. doi 10.1246/bcsj.74.1009.
82. Sogawa M., Sawayama S., Han J., Satou C., Ohara K., Matsugami M., Mimura H., Morita M., Fujii K. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2019. Vol. 123. N 14. P. 8699. doi 10.1021/acs.jpcc.9b01038

## Structure of the Near Environment of the Li<sup>+</sup> Ion in Various Solvents

P. R. Smirnov\*

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Academicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia  
\*e-mail: prs@isuct.ru*

Received May 30, 2019; revised May 30, 2019; accepted June 25, 2019

The literature data on various methods for studying the structural characteristics of the near environment of the Li<sup>+</sup> ion in a number of oxygen-containing solvents are generalized. The coordination numbers of the Li<sup>+</sup> cation, interparticle distances, and types of ionic association are discussed. The number of coordinated solvent molecules and the Li<sup>+</sup>–O distance are independent of the nature of the considered solvents.

**Keywords:** coordination number, interparticle distance, ion pair