

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ В СИСТЕМЕ ПЕРХЛОРАТ
ЛИТИЯ-ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ-ДИМЕТИЛКАРБОНАТ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, М.А. Ахмедов, Д.И. Рабаданова, А.Г. Магомедова

Камиль Шахриевич Рабаданов (ORCID 0000-0001-8876-415X)*, Асият Германовна Магомедова (ORCID 0000-0003-4733-1766)

Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, Российская Федерация, 367000

E-mail: rksh83@mail.ru *

Малик Магомедович Гафуров (ORCID 0000-0003-3691-0260), Магомед Абдурахманович Ахмедов (ORCID 0000-0003-1492-9147), Дженнет Ивовна Рабаданова

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, Российская Федерация, 367000

E-mail: malik52@mail.ru, ama.mag@mail.ru, kleopatra55589@mail.ru

Различие свойств растворителей может в значительной мере отражаться на явлениях сольватации в индивидуальных и, в особенности, в смешанных растворах. В частности, можно полагать, что в смешанных растворителях, т.е. в системах с промежуточной диэлектрической проницаемостью (смеси линейных и циклических эфиров угольной кислоты), катионы будут более сильно связывать молекулы линейных эфиров и более слабо связывать молекулы циклических эфиров, чем это имеет место в индивидуальных растворителях. В настоящей работе представлено исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) растворов перхлората лития в пропиленкарбонате (ПК), диметилкарбонате (ДМК) и их смеси в широком интервале концентраций соли. Показано, что эффекты сольватации катиона отчетливо прослеживаются в области симметричных колебаний кольца ($\sim 690\text{-}730\text{ см}^{-1}$) пропиленкарбоната и в области деформационных колебаний ОСО ($\sim 520\text{ см}^{-1}$) диметилкарбоната. Данные эффекты проявляются также в смешанном растворителе. Для суждения о структурных изменениях систем со смешанным растворителем был использован так называемый метод дифференциальной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Он заключался в построении и сравнении спектров растворов солей лития в смешанных растворителях, аддитивной суммы спектров растворов солей лития в ПК и ДМК, а также их разности (дифференциальные спектры). Анализ дифференциальных спектров позволяет заключить, что в системах со смешанным растворителем имеет место ослабление взаимодействия молекул пропиленкарбоната с ионами, и происходит преимущественная сольватация катионов и анионов молекулами диметилкарбоната. Также в отличие от пропиленкарбоната, диметилкарбонат в большей степени сольватирует перхлорат-ионы, что следует из изменений контура линий в области проявления колебаний СН_3 -групп (2970 см^{-1}). Сольватация анионов также наблюдается в смесевом растворителе.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, сольватация, электролит, пропиленкарбонат, диметилкарбонат

Для цитирования:

Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Ахмедов М.А., Рабаданова Д.И., Магомедова А.Г. Исследование сольватации в системе перхлорат лития-пропиленкарбонат-диметилкарбонат методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967.

For citation:

Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Akhmedov M.A., Rabadanova D.I., Magomedova A.G. Investigation of solvation in lithium perchlorate -propylene carbonate-dimethyl carbonate system by raman spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 36–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6967.

INVESTIGATION OF SOLVATION IN LITHIUM PERCHLORATE -PROPYLENE CARBONATE-DIMETHYL CARBONATE SYSTEM BY RAMAN SPECTROSCOPY

K.Sh. Rabadanov, M.M. Gafurov, M.A. Akhmedov, D.I. Rabadanova, A.G. Magomedova

Kamil Sh. Rabadanov (ORCID 0000-0001-8876-415X)*, Asiyat G. Magomedova (ORCID 0000-0003-4733-1766)
Dagestan State University, M. Gadzhiev st., 43a, Makhachkala, 367000, Russia
E-mail: rksh83@mail.ru*

Malik M. Gafurov (ORCID 0000-0003-3691-0260), Magomed A. Akhmedov (ORCID 0000-0003-1492-9147),
Dzhennet I. Rabadanova
Dagestan Federal Research Center of the RAS, M. Gadzhiev st., 45, Makhachkala, 367000, Russia
Email: malik52@mail.ru, ama.mag@mail.ru, kleopatra55589@mail.ru

The difference of solvent properties can significantly affect the solvation phenomena in individual and, especially, in mixed solutions. In particular, it can be assumed that in mixed solvents, i.e. in systems with intermediate dielectric permittivity (mixtures of linear and cyclic carbonic acid esters), cations will bind molecules of linear esters more strongly and bind molecules of cyclic esters more weakly than it takes place in individual solvents. In the present work the Raman spectra of lithium perchlorate solvents in propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC) and their mixture in a wide range of salt concentrations are studied. It is shown that the solvation effects of the cation are clearly traced in the region of symmetric ring vibrations ($\sim 690-730\text{ cm}^{-1}$) of propylene carbonate and in the region of deformation vibrations of CCA ($\sim 520\text{ cm}^{-1}$) of dimethyl carbonate. These effects are also evident in the mixed solvent. The so-called method of differential spectroscopy was used to judge the structural changes of mixed-solvent systems. It consisted in constructing spectra of lithium salt solutions in mixed solvents, additive sum of spectra of lithium salt solutions in PC and DMC, as well as their difference (differential spectra). The analysis of differential spectra allows us to conclude that in systems with mixed solvent there is a weakening of interaction of propylene carbonate molecules with ions, and there is a preferential solvation of cations and anions by dimethyl carbonate molecules. Also, unlike propylene carbonate, dimethyl carbonate solvates perchlorate ions, which follows from the line contour changes in the region of CH_3 -group vibrations (2970 cm^{-1}) solvation of anions is also observed in the mixed solvent.

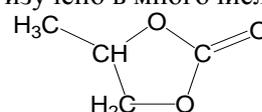
Key words: raman spectroscopy, solvation, electrolyte, propylene carbonate, dimethyl carbonate

ВВЕДЕНИЕ

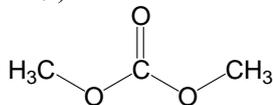
В существующих обзорах, посвященных технологии электролитов для литий-ионных источников тока [1-4], сформулированы критерии, которым должен соответствовать идеальный растворитель. Он должен быть способен растворять соли в достаточной концентрации, т.е. иметь высокую диэлектрическую постоянную ϵ . Он должен обладать малой вязкостью η для облегчения переноса ионов. Он должен быть инертным по отношению ко всем компонентам источника тока в процессе заряда, разряда и хранения. Он должен обладать широким интервалом жидкого состояния, т.е. иметь низкую температуру плавления и высокую температуру кипения. Он должен быть безопасным (иметь высокую температуру вспышки), нетоксичным и экономичным. Эти взаимоисключающие свойства редко сочетаются в одном химическом соедине-

нии, а потому в большинстве электролитов для литий-ионных источников тока используют двух- и более компонентные растворители. Среди них особое внимание исследователей привлекают циклические и линейные эфиры угольной кислоты.

Циклический эфир угольной кислоты пропиленкарбонат (ПК) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ активно используется в электрохимической технологии с 1958 г. Первоначальный интерес к этому соединению был связан с его исключительно высокой диэлектрической проницаемостью и способностью растворять значительные количества солей лития. Его взаимодействие с анодными материалами, в частности, образование пленок, обладающих свойствами твердых электролитов, изучено в многочисленных работах.



Для модификации свойств ПК и его аналогов часто используют линейные эфиры угольной кислоты. Их простейшим представителем является диметилкарбонат (ДМК) $C_3H_6O_3$. Свойства циклических и линейных эфиров угольной кислоты резко различны (таблица).



Так, малая вязкость линейных эфиров приводит к возрастанию подвижности ионов и к увеличению проводимости растворов, что благоприятно сказывается на свойствах смешанного растворителя.

Существенное различие свойств растворителей может в значительной мере отражаться на явлениях сольватации в индивидуальных и, в особенности, в смешанных растворах. В частности, можно полагать, что в смешанных растворителях, т.е. в системах с промежуточной диэлектрической проницаемостью (смеси линейных и циклических эфиров угольной кислоты), катионы будут более сильно связывать молекулы линейных эфиров и более слабо связывать молекулы циклических эфиров, чем это имеет место в индивидуальных растворителях. Иными словами, будут наблюдаться явления конкурирующей сольватации.

Таблица

Некоторые свойства пропиленкарбоната и диметилкарбоната [1]
Таблица. Some properties of propylene carbonate and dimethyl carbonate [1]

Вещество	Мол. масса	$t_{\text{плавл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Вязкость, сп	Диэл. пост.	Дипол. момент, Д	Плотность, г/см^3
ПК	102	-48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
ДМК	90	4,6	91	0,59	3,107	0,76	1,063

Как следует из литературы, удобным методом исследования молекулярного состава растворов является колебательная спектроскопия. Она зарекомендовала себя как мощный инструмент для исследования межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в электролитных растворах. Данный метод позволяет определять признаки сольватации, ассоциации, контактных ионных пар, а также охарактеризовать ионные равновесия в жидких средах [4-11]. Явления сольватации и ассоциации проявляются в спектрах КР в виде появления новых линий, соответствующих колебаниям новых структурных образований, которые располагаются в непосредственной близости от линий невозмущенных молекул растворителя.

Знание подобной структуры и состава электролита необходимо для оптимального выбора растворителя и электролита. Важным вопросом здесь является проблема локальной структуры вокруг катиона лития в растворах электролитов со смешанными растворителями. При работе с растворами электролитов, состоящими из двух растворителей, может происходить селективная сольватация катиона лития [12-15]. Тем не менее, согласно литературным данным, явления конкурирующей сольватации спектроскопическими методами до сих пор не изучались.

Поэтому настоящий раздел посвящен исследованиям конкурирующей сольватации в системах LiClO_4 -ПК-ДМК методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы растворов готовили из пропиленкарбоната и диметилкарбоната (Aldrich), а также перхлората лития. Растворители выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме. Тригидрат перхлората лития (Новосибирск, «ч») дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводный перхлорат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре 150°C не менее 24 ч. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Исследовали растворы, содержащие 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мол. доли соли в индивидуальных ПК и ДМК, а также в смешанном растворителе, содержащем по 50% ПК и ДМК.

Исследования спектров КР солевых систем проводились на конфокальном КР-микроскопе Senterra («Bruker», Германия). Параметры измерения спектров следующие: длина волны возбуждающего лазера – 532 нм; мощность лазера – 20 мВт; апертура – щель 50×1000 мкм; спектральный диапазон – $50\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $3\text{-}5 \text{ см}^{-1}$; используемый объектив микроскопа – 20х; число сканов – 20; время интегрирования каждого скана – 20 с. Съемка всех спектров производилась при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение спектроскопических проявлений ион-молекулярных и межмолекулярных взаимо-

действий в жидких электролитах со смесевым растворителем требует изыскания способов разделения эффектов, обусловленных взаимодействиями молекул среды между собой и положительными или отрицательными ионами. В нашем случае – это сравнительное исследование спектров растворов литий перхлорат – пропиленкарбонат, литий перхлорат – диметилкарбонат, литий перхлорат – пропиленкарбонат – диметилкарбонат.

Для решения вопроса о селективной сольватации ионов в смешанных растворителях был использован метод дифференциальной спектроскопии, заключающийся в построении и сравнении спектров растворов солей лития в смешанных растворителях, аддитивной суммы спектров растворов солей лития в ПК и ДМК, а также их разности (дифференциальные спектры).

Отнесение колебаний исследуемых молекул ПК и ДМК произведено достаточно надежно [16]. В растворах пропиленкарбоната сольватация спектроскопически определяется как взаимодействие ионов Li^+ с атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ [17]. Этот процесс приводит к распаду димеров, существующих в этой водородно связанной жидкости [18]. Число сольватации изменяется от 4 до 2 при увеличении концентрации раствора [19]. Для пропиленкарбоната наиболее чувствительными к явлениям сольватации являются линии, соответствующие симметричному колебанию кольца ($\sim 710 \text{ cm}^{-1}$), деформационному колебанию кольца с участием атомов O и C ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$), а также линия, соответствующая валентным колебаниям CH_3 -групп в области $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ [13, 14].

Спектроскопические исследования сольватации в другом широко используемом растворителе, диметилкарбонате, который не считается ни упорядоченным, ни водородосвязанным, показали, что сольватация ионов Li^+ сильно влияет на конформационные равновесия, стабилизируя цис-транс-конформер [20]. Этот факт был подтвержден исследованиями молекулярной динамики и рентгеновской дифракции [21, 22]. Числа сольватации, определенные спектроскопическими методами и моделированием молекулярной динамики, равны 4 [23]. Данные ЯМР и квантовой химии показывают, что линейные карбонаты взаимодействуют с ионами Li^+ как через атом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, так и через атом кислорода, связанный с CH_3 -группой [24]. В нашем исследовании для анализа были избраны линии, соответствующие деформационным колебаниям OCO ($\nu_9, A_1, \sim 520 \text{ cm}^{-1}$), полностью симметричным валентным колебаниям $\text{O}-\text{CH}_3$ ($\nu_8, A_1, \sim 869 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ для различных конформеров),

и симметричным валентным колебаниям CH_3 -групп ($\nu_9, A_1, \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$) [17, 18].

На рис. 1 приведены спектры растворов перхлората лития в пропиленкарбонате. Эффекты сольватации катиона отчетливо прослеживаются в области симметричных колебаний кольца ($\sim 690\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$). Изменения контура линии полностью симметричного колебания перхлорат-иона ($\sim 930 \text{ cm}^{-1}$) говорят об образовании ионных пар в интервале концентраций $c > 0,1$ мол. доли соли. Неизменность контура линий в области проявления колебаний CH_3 -групп ($2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$) может свидетельствовать о слабой сольватации перхлорат анионов.

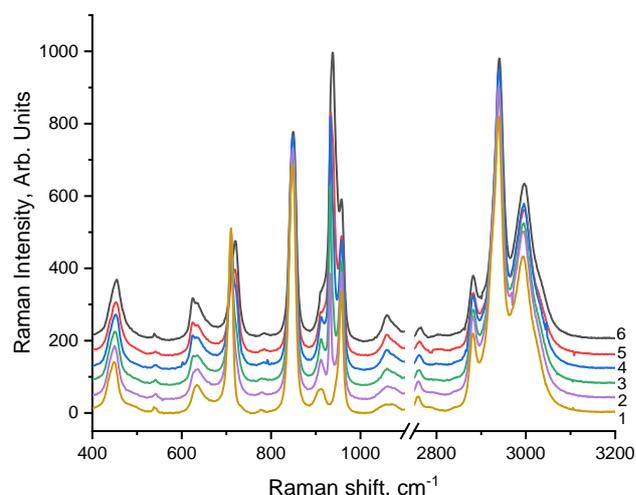


Рис. 1. Спектры КРС чистого пропиленкарбоната (1) и растворов перхлората лития LiClO_4 в пропиленкарбонате при различных концентрациях соли (2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,20; 6 – 0,25 мол. доли)

Fig. 1. Raman spectra of pure propylene carbonate (1) and solutions of lithium perchlorate LiClO_4 in propylene carbonate at different salt concentrations (2 - 0.05; 3 - 0.10; 4 - 0.15; 5 - 0.20; 6 - 0.25 mol. fraction)

На рис. 2 приведены спектры растворов перхлората лития в диметилкарбонате. Эффекты сольватации катиона отчетливо прослеживаются в области деформационных колебаний OCO ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$). Изменения контура линии полностью симметричного колебания перхлорат-иона ($\sim 930 \text{ cm}^{-1}$) говорят об образовании ионных пар в интервале концентраций $c > 0,15$ мол. доли соли. В отличие от пропиленкарбоната, диметилкарбонат сольватирует перхлорат-ионы, что следует из изменений контура линий в области проявления колебаний CH_3 -групп (2970 cm^{-1}).

Для суждения о структурных изменениях систем со смешанным растворителем были построены спектры растворов солей лития в смешанных растворителях, аддитивной суммы спектров рас-

творов солей лития в ПК и ДМК, а также их разности (дифференциальные спектры). В качестве примера на рис. 3 эти спектры даны для содержания 0,10 мол. доли соли, что приблизительно соответствует составу раствора, обладающего максимальной электропроводностью, а на рис. 4 – для содержания 0,25 мол. доли соли, что близко к пределу растворимости.

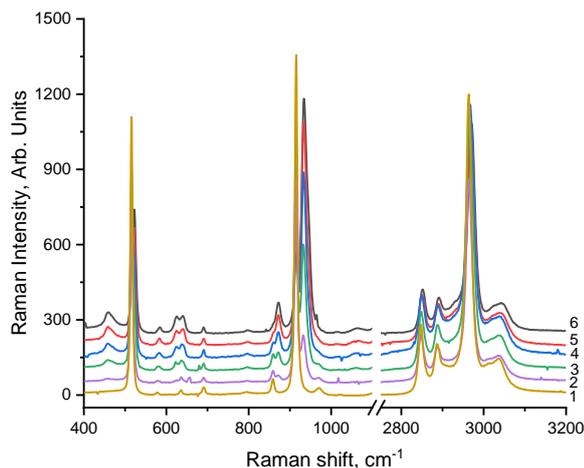


Рис. 2. Спектры КРС чистого диметилкарбоната (1) и растворов перхлората лития LiClO_4 в диметилкарбонате при различных концентрациях соли (2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,20; 6 – 0,25 мол. доли)

Fig. 2. Raman spectra of pure dimethyl carbonate (1) and solutions of lithium perchlorate LiClO_4 in dimethyl carbonate at different salt concentrations (2 - 0.05; 3 - 0.10; 4 - 0.15; 5 - 0.20; 6 - 0.25 mol. fraction)

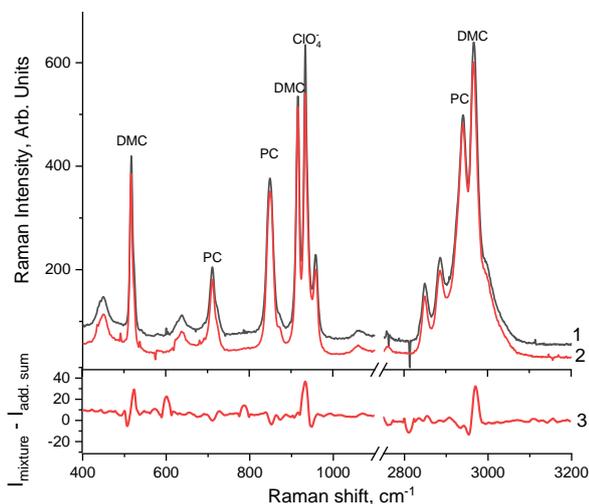


Рис. 3. Спектры КРС растворов, содержащих 0,10 мол. доли перхлората лития в смеси ПК и ДМК (1), аддитивная сумма (2) спектров растворов перхлората лития в ПК и ДМК и их разности (3)

Fig. 3. Raman spectra of solutions containing 0.10 mol% of lithium perchlorate in a mixture of PC and DMC (1), additive sum (2) of the spectra of lithium perchlorate solutions in PC and DMC and their differences (3)

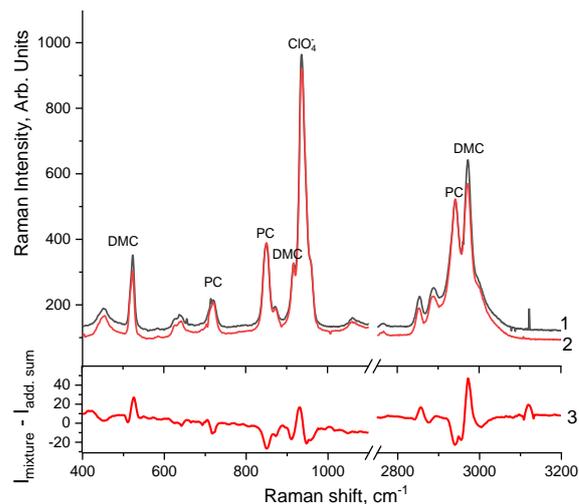


Рис. 4. Спектры КРС растворов, содержащих 0,25 мол. доли перхлората лития в смеси ПК и ДМК (1), аддитивная сумма (2) спектров растворов перхлората лития в ПК и ДМК и их разности (3)

Fig. 4. Raman spectra of solutions containing 0.25 mol% of lithium perchlorate in a mixture of PC and DMC (1), additive sum (2) of the spectra of lithium perchlorate solutions in PC and DMC and their differences (3)

В отличие от дифференциальных спектров растворителя, дифференциальные спектры растворов солей существенно отклоняются от нулевых значений. Поскольку дифференциальные спектры представляют собой разности спектров смесей и аддитивных сумм растворов в индивидуальных растворителях, то положительные отклонения дифференциальных спектров от нуля свидетельствуют об усилении, а отрицательные отклонения – об ослаблении взаимодействия частицы с соседями.

При содержании 0,10 мол. доли соли (раствор с максимальной электропроводностью, рис. 3) дифференциальные спектры линий, соответствующих деформационным колебаниям OCO ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$), полностью симметричным валентным колебаниям $\text{O}-\text{CH}_3$ ($\sim 920 \text{ cm}^{-1}$), и симметричным валентным колебаниям CH_3 -групп ($\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$) диметилкарбоната испытывают положительные отклонения от нулевых значений. С другой стороны, дифференциальные спектры линий, соответствующих симметричным колебаниям кольца ($\sim 710 \text{ cm}^{-1}$), деформационным колебаниям кольца с участием атомов O и C ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$), и валентным колебаниям CH_3 -групп ($\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$) пропиленкарбоната отклоняются от нулевых значений в отрицательную сторону. Эти факты позволяют утверждать, что в растворах с максимальной электропроводностью имеет место ослабление взаимодействия молекул пропиленкарбоната с ионами, и происходит преимущественная сольватация катионов и анионов молекулами диметилкарбоната. Менее определенный вывод следует

относительно образования ионных пар. Дифференциальные спектры в области линии, соответствующей полностью симметричному колебанию перхлорат-иона, характеризуются положительными отклонениями. Это может быть следствием преимущественного образования в смешанном растворителе ионных пар, однако такое заключение требует более детального анализа.

При содержании 0,25 мол. доли соли (рис. 4) вид дифференциальных спектров как в области деформационных колебаний ОСО ($\sim 520 \text{ см}^{-1}$), полностью симметричных валентных колебаний О-СН₃ ($\sim 920 \text{ см}^{-1}$) и симметричных валентных колебаний СН₃-групп ($\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) диметилкарбоната, так и в области симметричных колебаний кольца ($\sim 710 \text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний кольца с участием атомов О и С ($\sim 850 \text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний СН₃-групп ($\sim 2930 \text{ см}^{-1}$) пропиленкарбоната остается подобным таковому для малых концентраций. Это позволяет заключить, что тенденция к преимущественной сольватации катионов и анионов молекулами диметилкарбоната сохраняется и в концентрированных растворах. Сделанное заключение справедливо для растворов, содержащих перхлорат лития при других концентрациях.

ВЫВОДЫ

Исследованы спектры комбинационного рассеяния систем литий перхлорат – пропиленкарбонат, литий перхлорат – диметилкарбонат, литий перхлорат – пропиленкарбонат – диметилкарбонат. Анализ дифференциальных спектров в области деформационных колебаний ОСО ($\sim 520 \text{ см}^{-1}$), полностью симметричных валентных колебаний О-СН₃ ($\sim 920 \text{ см}^{-1}$) и симметричных валентных колебаний СН₃-групп ($\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) диметилкарбоната и в области симметричных колебаний кольца ($\sim 710 \text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний кольца с участием атомов О и С ($\sim 850 \text{ см}^{-1}$), и валентных колебаний СН₃-групп ($\sim 2930 \text{ см}^{-1}$) пропиленкарбоната позволяет заключить, что в системах со смешанным растворителем имеет место ослабление взаимодействия молекул пропиленкарбоната с ионами, и происходит преимущественная сольватация катионов и анионов молекулами диметилкарбоната.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00247, <https://rscf.ru/project/23-23-00247>.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Cao X.** Important factors for the reliable and reproducible preparation of non-aqueous electrolyte solutions for lithium batteries. *Commun. Mater.* 2023. V. 4. 10. DOI: 10.1038/s43246-023-00338-7.
2. **Xiao P., Yun X., Chen Y., Guo X., Gao P., Zhou G., Zheng C.** Insights into the solvation chemistry in liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2023. V. 52. 5255-5316. DOI: 10.1039/D3CS00151B.
3. **Martins V.L.** Advances on liquid electrolytes for Li-ion and Li metal batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* 2023. V. 38. P 101241. DOI: 10.1016/j.coelec.2023.101241.
4. **Jia H., Xu W.** Nonflammable nonaqueous electrolytes for lithium batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. V. 30. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100781.
5. **Li Wang, Zhen Luo, Hong Xu, Nan Piao, Zonghai Chen, Guangyu Tian, Xiangmin He.** Anion effects on the solvation structure and properties of imide lithium salt-based electrolytes. *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 41837-41846 DOI: 10.1039/C9RA07824J.
6. **Kun Qian, Soenke Seifert, Randall E. Winans, Randall E. Winans** Understanding Solvation Behavior of the Saturated Electrolytes with Small/Wide-Angle X-ray Scattering and Raman Spectroscopy. *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 23. P. 19849–19855. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03328.
7. **Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н., Завалишин М.Н., Кабиров Д.Н., Алистер Д.А., Граждан К.В., Гушина А.С., Исаева В.А., Кашина О.В., Кузьмина И.А., Тукумова Н.В., Шарнин В.А.** Термодинамика реакций межмолекулярных взаимодействий биомолекул в воде и водно-органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 59-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
Usacheva T.R., Gamov G.A., Kuranova N.N., Zavalishin M.N., Kabirov D.N., Alister D.A., Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Isaeva V.A., Kashina O.V., Kuzmina I.A., Tukumova N.V., Sharnin V.A. Thermodynamics of intermolecular inter-action reactions of biomolecules in water and water-organic solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 7. P. 59-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
8. **Куранова Н.Н., Усачева Т.Р., Алистер Д.А., Кушнин Р.А.** Влияние растворителей H₂O-EtOH и H₂O-DMSO на сольватацию γ -циклодекстрина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 77-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6697.
Kuranova N.N., Usacheva T.R., Alister D.A., Kushnir R.A. Effect of the H₂O-EtOH and H₂O-DMSO solvents on the γ -cyclodextrin solvation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2022. V. 65. N 10. P. 77-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6697.
9. **Gafurov M.M., Kirillov S.A., Gorobets M.I.** Phase Equilibria and Ionic Solvation in the Lithium Tetrafluoroborate–Dimethylsulfoxide System. *J. Appl. Spectrosc.* 2015. V. 81. P. 912–918. DOI: 10.1007/s10812-015-0028-9.

10. **Gorobets M.I., Ataev M.B., Gafurov M.M., Kirillov S.A.** Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *J. Mol. Liquids*. 2015. V. 205. P. 98-109. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.05.019.
11. **Куранова Н.Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В., Фам Тхи Лан, Усачева Т.Р.** Термодинамика сольватации кверцетина в растворителе вода-диметилсульфоксид. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 23-29. **Kuranova N.N., Kabirov D.N., Kashina O.V., Pham Thi Lan, Usacheva T.R.** Thermodynamics of quercetin solvation in water-dimethylsulfoxide solvent. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6285.
12. **Borodin O., Olguin M., Ganesh P., Kent P.R.C., Allen J.L., Henderson W.A.** Competitive lithium solvation of linear and cyclic carbonates from quantum chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 164-175. DOI: 10.1039/C5CP05121E.
13. **Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Волкова М.А., Белова Н.В., Шарнин В.А.** Структурные характеристики молекулы 18-краун-6 в метаноле и ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 4. С. 22-27. **Kuzmina I.A., Usacheva T.R., Volkova M.A., Belova N.V., Sharnin V.A.** Structural characteristics of the 18-crown-6 molecule in methanol and acetonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 4. P. 22-27 (in Russian).
14. **Maria Grazia Giorgini, Kazuma Futamatagawa, Hajime Torii, Maurizio Muss, Stefano Cerini.** Solvation Structure around the Li⁺ Ion in Mixed Cyclic/Linear Carbonate Solutions Unveiled by the Raman Noncoincidence Effect. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. N 16. P. 3296-3302. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01524.
15. **Binbin Zhang, Yuan Zhou, Xiang Li, Xiufeng Ren, Hongen Nian, Yue Shen, Qiang Yun.** FTIR spectroscopic studies of lithium tetrafluoroborate in propylene carbonate+diethyl carbonate mixtures. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2014. V. 122. P. 59-64. DOI: 10.1016/j.saa.2013.11.054.
16. **Janz G.J., Ambrose J., Coutts W., Downey J.R.** Raman spectrum of propylene carbonate. *Spectrochim. Acta*. 1979. V. 35A. P. 175-179. DOI: 10.1016/0584-8539(79)80181-6.
17. **Battisti D., Nazri G.A., Klassen B., Aroca R.** Vibrational studies of lithium perchlorate in propylene carbonate solutions. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 5826-5830. DOI: 10.1021/j100124a007.
18. **Brooksby P.A., Fawcett W.R.** Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2006. V. 64. P. 372-382. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.033.
19. **Tsunekawa H., Narumi A., Sano M., Hiwara A., Fujita M., Yokoyama H.** Solvation and Ion Association Studies of LiBF₄-Propylenecarbonate and LiBF₄-Propylenecarbonate-Trimethyl Phosphate Solutions. *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 10962-10966. DOI: 10.1021/jp0300546.
20. **Bohets H., Veken B.J.** On the conformational behavior of dimethyl carbonate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 1817-1826. DOI: 10.1039/A901046G.
21. **Kar B.P., Ramanathan N., Sundararajan K., Viswanathan K.S.** Conformations of dimethyl carbonate and its complexes with water: A matrix isolation infrared and ab initio study. *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1024. P. 84-93. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.05.007.
22. **Takeuchi M., Matubayasi N., Kameda Y., Minofar B., Ishiguro S.-I., Umebayashi Y.** Free-Energy and Structural Analysis of Ion Solvation and Contact Ion-Pair Formation of Li⁺ with BF₄⁻ and PF₆⁻ in Water and Carbonate Solvents. *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 6476-6487, DOI: 10.1021/jp3011487.
23. **Soetens J.-C., Millot C., Maigret B., Bako I.** Molecular dynamics simulation and X-ray diffraction studies of ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate in liquid phase. *J. Mol. Liq.* 2001. 201-216. DOI: 10.1016/S0167-7322(01)00192-1.
24. **Arai J., Nishimura K., Muranaka Y., Ito Y.** Characterization of organic electrolyte systems by nuclear magnetic resonance and molecular orbital simulation: Equilibrium constant and net charge distribution in solvation state. *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 304-306. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02540-8.

Поступила в редакцию 06.09.2023

Принята к опубликованию 05.12.2023

Received 06.09.2023

Accepted 05.12.2023