

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183.12  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>

Поступило в редакцию 06.04.2020  
Received 06.04.2020

Академик В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безьязычная

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

## СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ В СУЛЬФОСТИРОЛЬНОМ КАТИОНИТЕ ПО ДАННЫМ *AB INITIO* КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

**Аннотация.** Рассчитаны структурные параметры молекулярной модели набухшего сульфостирольного ионита в литиевой форме. Расчеты выполнены неэмпирическим методом (HF/basis с использованием базиса Mini Huzinaga) и программного пакета Firefly для кластера  $(\text{RSO}_3\text{Li}^+)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$ . Найдены расстояния между ионами  $\text{Li}^+$  и атомами кислорода в кластере, принадлежащие молекулам воды, и сульфогруппы и отсортированы по возрастанию. Полученные данные позволили установить, что в первом молекулярном слое вокруг иона  $\text{Li}^+$  содержится строго 4 атома кислорода молекул воды, а сам ион не образует прямой связи с сульфогруппой. Между первым и вторым молекулярным слоем вокруг катиона имеет место резкий скачок расстояний  $\text{Li}^+-\text{O}$ .

**Ключевые слова:** ионит, гидратация, квантово-химические расчеты, ион лития, координационное число

**Для цитирования.** Солдатов, В. С. Состояние ионов лития в сульфостирольном катионите по данным *ab initio* квантово-химических расчетов / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безьязычная // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 421–425. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>

Academician Vladimir S. Soldatov, Evgenii G. Kasandrovich, Tatiana V. Bezyazychnaya

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## STATE OF THE LITHIUM IONS IN THE SULFOSTYRENE CATION EXCHANGER ACCORDING TO *AB INITIO* QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

**Abstract.** The structural parameters of the molecular model of a swollen sulfostyrene ion exchanger in lithium form were calculated. The calculations were performed using the non-empirical method (HF/basis using the Mini Huzinaga basis) and the Firefly software for the  $(\text{RSO}_3\text{Li})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$  cluster. The distances between the  $\text{Li}^+$  ions and the oxygen atoms in the cluster, which belong to the water molecules and sulfonic groups, were found and sorted in ascending order. The obtained data allowed one to establish that in the first molecular layer, strictly four oxygen atoms of water molecules are present around the  $\text{Li}^+$  ion, and the ion itself does not form a direct bond with the sulfonic group. A sharp jump in the  $\text{Li}^+-\text{O}$  distances takes place between the first and second molecular layers around the cation.

**Keywords:** ion exchanger, hydration, quantum-chemical calculations, lithium ion, coordination number

**For citation:** Soldatov V. S., Kasandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. State of the lithium ions in the sulfostyrene cation exchanger according to *ab initio* quantum chemical calculations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 4, pp. 421–425 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>

**Введение.** Избирательность ионного обмена определяется наложением двух противоположно направленных факторов: силы взаимодействия подвижного иона с функциональной группой и молекулами воды (гидратацией).  $\text{Li}^+$  является самым сильно гидратирующимся среди однозарядных ионов (кроме протона), а селективность его поглощения сульфостирольным ионитом самая низкая в ряду ионов щелочных металлов. Из этого следует, что он слабо связан с сульфогруппой. Поэтому можно полагать, что его состояние в набухшем ионите будет максимально близким к состоянию в водном растворе. Литий, как элемент чрезвычайно важный для современных технологий, привлекает внимание многих исследователей [1–3]. В частности, состояние этого иона в водных растворах довольно хорошо исследовано различными физико-химическими методами (рассеяние нейтронов, рентгено-структурный анализ, различные спектральные методы, термодинамические свойства растворов и др.) [4–6]. О состоянии ионов  $\text{Li}^+$  в ионитах извест-

но мало, хотя ионообменные методы потенциально перспективны для его выделения из руд и природных растворов.

Одним из наиболее важных параметров состояния  $\text{Li}^+$  в растворе и ионите является его координационное число – количество молекул воды, находящихся в первом молекулярном слое вокруг  $\text{Li}^+$ . Подробный анализ работ по исследованию состояния  $\text{Li}^+$  в водных растворах содержится в [7]. Оценки этого числа многочисленными экспериментальными и теоретическими методами сильно различаются. Наиболее вероятное число лежит в пределах 4–6 молекул воды на ион. В настоящее время не ясно, вызвано ли различие в этих значениях принципиальной возможностью описать состояние лития в растворе одним конкретным координационным числом, или его значение не является четким из-за неопределенности в физическом состоянии молекул воды вблизи иона. Оно является вероятностной величиной и выражается некоторым интервалом значений с указанием их вероятности. Этот интервал зависит от выбора границы отсечения на кривой радиального распределения молекулы лиганда (в случае гидратации – атома кислорода молекул воды), за пределами которой эта вероятность считается незначительной. Фактически таким образом поступают при расчете координационного числа методом молекулярной динамики. В этом случае полученные величины зависят от принятых условностей в выборе этой границы.

**Материалы и методы исследования.** Для описания состояния иона  $\text{Li}^+$  и молекул воды мы предлагаем использовать следующий метод. Выбирается представительная молекулярная модель ионита, содержащая достаточное количество функциональных групп и молекул воды для формирования гидратного комплекса. В нашем случае это две группы  $\text{RSO}_3^- \text{Li}^+$  и 20 молекул воды (кластер  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$ ). В [8] было показано, что увеличение размеров таких кластеров существенно не влияет на получаемые в результате расчета структурные параметры.

Параметры модели были рассчитаны неэмперическим методом (HF/basis с использованием базиса Mini Huzinaga [9]) и программного пакета Firefly, в которой частично использованы коды программы GAMES (US) [10]. Предварительно проведены расчеты в других базисах [8]. Выбранный нами базис оказался наилучшим для описания межмолекулярных и ион-молекулярных связей в исследуемых системах [11].

**Результаты и их обсуждение.** Оптимизированная структура кластера  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$  представлена на рис. 1.

Полученные результаты позволили определить расстояния от ионов  $\text{Li}^+$  до всех ближайших атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды или сульфогруппы. Расстояния между центрами катиона и атомами кислорода ( $L_i$ ) были отсортированы в порядке возрастания (наименьший номер  $N_L = 1$  относится к наиболее короткому расстоянию) и представлены в виде ряда  $L_1 - N_L$  на рис. 2. К рассмотрению принималось взаимодействие каждого элемента системы только с ближайшими соседями как фактор, определяющий основные различия в гидратации ионов и их связи с функциональными группами. В нашем случае граничное расстояние составляет 0,4 нм, что превышает сумму радиусов взаимодействующих ионов в 2 раза (ионный радиус катиона  $\text{Li}^+ = 0,068$  нм,  $\text{O}^{2-} = 0,132$  нм [12]). В процессе расчетов получена важная дополнительная характеристика межатомных взаимодействий – порядок связи  $\text{Bo}$  (Bond order), являющаяся приближенной мерой ковалентности связи ( $\text{Bo} = 0$  – чисто ионная связь,  $\text{Bo} = 1$  – ковалентная).

Из рис. 1, 2 видно, что ион  $\text{Li}^+$  образует четыре связи с ближайшими молекулами воды с практически одинаковым расстоянием  $\text{Li} \cdots \text{OH}_2$ . Причем эти расстояния существенно меньше ионных радиусов лития и кислорода (0,185–0,188 нм в сравнении с 0,200 нм). Такие же результаты были получены большинством экспериментальных и расчетных методов [7; 13; 14]. Поэтому с большой вероятностью координационное число  $\text{Li}^+$  в водных средах, в том числе в фазе ионита, может быть принято равным четырем.

Следующая группа молекул находится на расстоянии 0,37–0,46 нм. Она уже включает в себя три атома кислорода сульфогруппы. Менее надежно можно идентифицировать третью группу молекул воды, образующих слой на большем расстоянии (0,7–1,0 нм), и включающую в себя 15 молекул. Граница между первым и вторым слоем отчетливо выражена, между вторым и третьим – становится размытой, границы между третьим и более далекими слоями выражены слабо. Таким

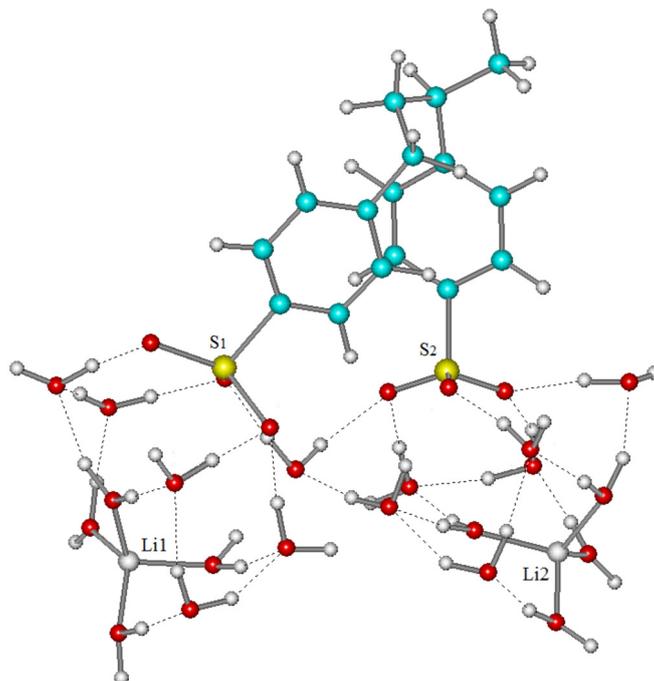


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$

Fig. 1. Optimized structure of the cluster  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$

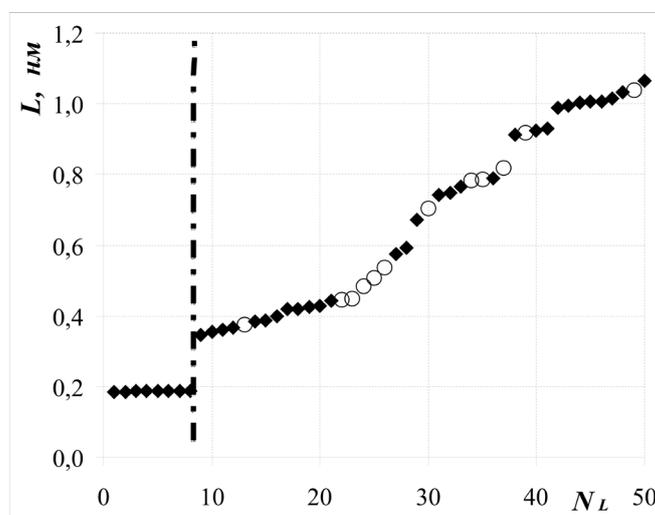


Рис. 2. Ряд  $L_i - N_L$  для кластера  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$ :  $\blacklozenge$  – атом кислорода молекулы воды;  $\bullet$  – атом кислорода сульфогруппы; пунктирная вертикальная линия показывает переход между первым и вторым молекулярными слоями

Fig. 2. The  $L_i - N_L$  series for the  $(\text{RSO}_3^- \text{Li}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$  cluster:  $\blacklozenge$  – oxygen atom of a water molecule;  $\bullet$  – is an oxygen atom of a sulfonic group; the dashed vertical line shows the transition between the first and second molecular layers

образом видно, что присутствие одного иона лития в фазе ионита заметно влияет на состояние по крайней мере 20 молекул воды. Наблюдаемые эффекты согласуются с результатами теоретических работ [15].

Полученные результаты показывают, что отсутствует прямое взаимодействие между ионом лития и сульфогруппой. Это и является причиной низкой селективности сульфостирольных катионитов к иону  $\text{Li}^+$ . В [11] было показано, что для ионов щелочных металлов большего размера такие связи появляются и их количество возрастает от  $\text{Na}^+$  к  $\text{Cs}^+$ . Связь между ионами  $\text{Li}^+$  и моле-

кулами воды в первом гидратном слое частично ковалентна, о чем свидетельствуют порядки связей  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Li}^+$ :  $V_o = 0,06\text{--}0,07$ . В то же время связь  $\text{RSO}_3^- \text{--Li}^+$  является чисто электростатической,  $V_o < 0,05$ .

**Заключение.** Неэмпирическим методом (HF/basis с использованием базиса Mini Huzinaga) и с использованием программного пакета Firefly рассчитаны структурные параметры молекулярной модели набухшего сульфостирольного ионита в литиевой форме для кластера  $(\text{RSO}_3^-\text{Li}^+)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$ . Установлено, что в первом молекулярном слое вокруг иона  $\text{Li}^+$  содержится строго 4 атома кислорода молекул воды. Между первым и вторым молекулярным слоем вокруг катиона имеет место резкий скачок расстояний  $\text{Li}^+\text{--O}$ . Причиной низкой селективности  $\text{Li}^+$  при ионном обмене на сульфостирольных ионитах является образование прочного гидратного комплекса  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , что препятствует прямому контакту катиона с сульфогруппой.

### Список использованных источников

1. Миграция ионов лития в неводном полимерном электролите на основе Нафион: квантово-химическое моделирование / Т. С. Зюбина [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 12. – С. 1606–1614.
2. Кулова, Т. Л. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов / Т. Л. Кулова, А. М. Скундин // Электрохим. энергетика. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 61–88.
3. Люблинский, И. Е. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора / И. Е. Люблинский, А. В. Вертков, В. А. Евтихин // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2007. – № 4. – С. 13–44.
4. Maemets, V. Effect of ions on the  $^{17}\text{O}$  and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of water / V. Maemets, I. Koppel // J. Chem. Soc., Faraday transactions. – 1998. – Vol. 94, N 21. – P. 3261–3269. <https://doi.org/10.1039/a805143g>
5. X-ray and neutron scattering studies of the hydration structure of alkali ions in concentrated aqueous solutions / S. Ansell [et al.] // Biophys. Chem. – 2006. – Vol. 124, N 3. – P. 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2006.04.018>
6. Revelation of ion hydration in Raman scattering spectral bands of water / S. A. Burikov [et al.] // Laser Phys. – 2007. – Vol. 17, N 10. – P. 1255–1261. <https://doi.org/10.1134/s1054660x0710012x>
7. Воронцов, А. В. Сравнительный анализ состояний атомов лития и натрия в кластерах воды / А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1281–1292.
8. Зеленковский, В. М. Компьютерное моделирование структуры полимерных ионитов / В. М. Зеленковский. – Минск, 2012. – 327 с.
9. Huzinaga, S. Gaussian basis sets for molecular calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski. – Amsterdam, 1984. – 434 p.
10. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comp. Chem. – 1993. – Vol. 14, N 11. – P. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Soldatov, V. S. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich, T. V. Bezyazychnaya // React. and Funct. Polym. – 2018. – Vol. 131. – P. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
12. Goldshmidt, V. M. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. Skrifter norske videnskaps / V. M. Goldshmidt // Mat-Naturv. Klasse. – 1926. – Vol. 7, N 2. – P. 1–117.
13. Shoji, Morita. Theoretical studies on the  $\text{Li}^+$  ion hydration system by the molecular dynamics simulations with *ab initio* IMiC MO method / Shoji Morita, Shogo Sakai // Bul. Chem. Soc. Japan. – 2006. – Vol. 79, N 3. – P. 397–405. <https://doi.org/10.1246/bcsj.79.397>
14. A theoretical study of the hydration of  $\text{Li}^+$  by Monte Carlo simulations with refined *ab initio* based model potentials / M. L. San-Roman [et al.] // Theoretical Chemistry Accounts. – 2006. – Vol. 115, N 2–3. – P. 177–189. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0053-5>
15. The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size / C. W. Bock [et al.] // Theoretical Chemistry Accounts. – 2006. – Vol. 115, N 2–3. – P. 100–112. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0056-2>

### References

1. Zyubina T. S., Zyubin A. S., Dobrovol'skii Yu. A., Volokhov V. M. Migration of lithium ions in a nonaqueous nafion-based polymeric electrolyte: quantum-chemical modeling. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 12, pp. 1545–1553. <https://doi.org/10.1134/s0036023616120238>
2. Kulova T. K., Skundin A. M. Problems of low-temperature Li-ion batteries. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical Energetics]*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 61–88 (in Russian).
3. Lublinskiy I. E., Vertkov A. V., Evtikhin V. A. Physical chemical basis for the use of lithium in liquid metal systems of a thermonuclear reactor. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya termoyadernyi sintez = Problems of atomic science and technology. Series thermonuclear fusion*, 2007, no. 4, pp. 13–44 (in Russian).
4. Maemets V., Koppel I. Effect of ions on the  $^{17}\text{O}$  and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of water. *Journal of the Chemical Society, Faraday transactions*, 1998, vol. 94, no. 21, pp. 3261–3269. <https://doi.org/10.1039/a805143g>

5. Ansell S., Barnes A. C., Mason P. E., Neilson G. W., Ramos S. X-ray and neutron scattering studies of the hydration structure of alkali ions in concentrated aqueous solutions. *Biophysical Chemistry*, 2006, vol. 124, no. 3, pp. 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2006.04.018>
6. Burikov S. A., Dolenko T. A., Fadeev V. V., Vlasov I. I. Revelation of ion hydration in Raman scattering spectral bands of water. *Laser Physics*, 2007, vol. 17, no. 10, pp. 1255–1261. <https://doi.org/10.1134/s1054660x0710012x>
7. Vorontsov A. V., Novakovskaya Y. V., Stepanov N. F. Comparative analysis of the state of lithium and sodium atoms in water clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, vol. 83, no. 7, pp. 1134–1144. <https://doi.org/10.1134/s0036024409070164>
8. Zelenkovskii V. M. *Computer modelling of structure of polymeric ion exchangers*. Minsk, 2012. 327 p. (in Russian).
9. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. *Gaussian basis sets for molecular calculations*. Amsterdam, 1984. 434 p.
10. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, vol. 131, pp. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
12. Goldshmidt V. M. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Skrifter norske videnskaps. Mat-Naturv Klasse*, 1926, vol. 7, no. 2, pp. 1–117.
13. Shoji Morita, Shogo Sakai. Theoretical studies on the Li<sup>+</sup> ion hydration system by the molecular dynamics simulations with *ab initio* IMiC MO method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006, vol. 79, no. 3, pp. 397–405. <https://doi.org/10.1246/bcsj.79.397>
14. San-Roman M. L., Carrillo-Tripp M., Saint-Martin H., Hernandez-Cobos J., Ortega-Blake I. A theoretical study of the hydration of Li<sup>+</sup> by Monte Carlo simulations with refined *ab initio* based model potentials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2006, vol. 115, no. 2–3, pp. 177–189. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0053-5>
15. Bock Ch. W., Markham G. D., Katz A. K., Glusker J. P. The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2006, vol. 115, no. 2–3, pp. 100–112. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0056-2>

### Информация об авторах

*Солдатов Владимир Сергеевич* – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [soldatov@ifoch.bas-net.by](mailto:soldatov@ifoch.bas-net.by).

*Косандрович Евгений Генрихович* – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [kosandrovich@ifoch.bas-net.by](mailto:kosandrovich@ifoch.bas-net.by).

*Безъязычная Татьяна Владимировна* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [kvant@ifoch.bas-net.by](mailto:kvant@ifoch.bas-net.by).

### Information about the authors

*Soldatov Vladimir S.* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [soldatov@ifoch.bas-net.by](mailto:soldatov@ifoch.bas-net.by).

*Kasandrovich Evgenii G.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [kosandrovich@ifoch.bas-net.by](mailto:kosandrovich@ifoch.bas-net.by).

*Bezyazychnaya Tatiana V.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [kvant@ifoch.bas-net.by](mailto:kvant@ifoch.bas-net.by).