

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ Na^+ , K^+ , Rb^+ И Cs^+ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2020 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 3 марта 2020 г.
После доработки 3 июня 2020 г.
Принято к печати 10 июня 2020 г.

Обобщены и проанализированы литературные данные о различных методах исследования структурных характеристик ближнего окружения ионов щелочных металлов (кроме иона Li^+) в различных электронодонорных кислородсодержащих растворителях. Обсуждаются координационные числа катионов, межчастичные расстояния и типы ионной ассоциации. Сопоставлены структуры формируемого катионами ближнего окружения в воде и в некоторых неводных системах. Количество молекул растворителя и расстояние от катиона до атомов кислорода растворителя в первой координационной сфере не зависят от физико-химических свойств растворителей.

Ключевые слова: координационное число, межчастичное расстояние, ионная пара

DOI: 10.31857/S0044460X20090164

1. Введение	1440
2. Структура ближнего окружения иона Na^+	1441
3. Структура ближнего окружения иона K^+	1444
4. Структура ближнего окружения иона Rb^+	1446
5. Структура ближнего окружения иона Cs^+	1447
6. Заключение	1448

1. ВВЕДЕНИЕ

Растворы электролитов находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Разработка и усовершенствования недорогих накопителей электрической энергии весьма актуальна. Все более широкое применение находят литий-ионные батареи, однако крупномасштабное их производство ограничено из-за дефицита лития. В этом аспекте натрий-ионные батареи представляются наиболее перспективными. Это лишь частный случай использования растворов электролитов в промышленности. Они широко

применяются в медицине, в сельском хозяйстве и в других областях. Оптимизация состава растворов электролитов для повышения эффективности их конкретного использования требует знания их свойств и структуры.

Физико-химические свойства растворов электролитов зависят от свойств растворителей, от концентрации и от параметров ионов. Специфика действия ионов на происходящие в растворах процессы определяется формируемым ими ближним окружением и упорядоченностью ион-молекулярных частиц, которую ионы создают вокруг себя. Структура растворов интенсивно изучается

в различных химических исследовательских центрах. Многие структурные параметры растворов, в частности неорганических электролитов в водных системах, уже установлены. Тем не менее, для некоторых ионов остаются невыясненными такие важные параметры, как координационные числа и межчастичные расстояния. В описании вторых координационных сфер или ионных ассоциатов существует еще больше неясностей. Количество открытых вопросов значительно возрастает при переходе к неводным растворам электролитов.

В обзоре систематизирована информация о количественных структурных характеристиках ближнего окружения ионов щелочных металлов (кроме иона Li^+ , сольватная структура которого в различных растворителях рассмотрена ранее [1]), накопившаяся после публикации обзоров [2, 3]. Уточнены структурные характеристики ионов щелочных металлов в воде, проанализированы данные о структурных свойствах ионов щелочных металлов в неводных кислородсодержащих растворителях, сопоставлены параметры ближнего окружения ионов в воде и в неводных растворителях, сделаны выводы о сходстве и различиях структур сольватных комплексов ионов при переходе от одного растворителя к другому.

В качестве базовых систем сравнения были выбраны водные растворы, структурные параметры гидратных комплексов ионов в которых изучены наиболее полно. Так как все рассмотренные растворители координированы катионом через атомы кислорода их молекул, расстояния между частицами сопоставлены по длине связи $r(\text{M}^+-\text{O})$, где $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ и } \text{Cs}^+$.

2. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Na^+

Структура ближнего окружения иона Na^+ в воде. По результатам исследования структуры гидратных комплексов иона натрия [2], ион Na^+ в высококонцентрированных растворах его солей имеет координационное число (КЧ), равное четырем при тетраэдрическом расположении координированных молекул. С разбавлением растворов происходит увеличение количества молекул воды в первой координационной сфере катиона до шести, и их расположение становится октаэдрическим. Расстояние до молекул воды в первой сфере при этом практически не изменяется, оставаясь в диапазоне

0.230–0.245 нм. При уменьшении концентрации электролита происходит формирование ионом Na^+ второй координационной сферы на расстоянии 0.410–0.420 нм. Количество молекул воды в ней зависит от вида противоионов и от концентрации электролита, достигая максимального значения 12. Ионные пары различных типов формируются в концентрированных растворах, причем их вид и количество зависят как от химической природы анионов, так и от концентрации электролита.

Методом PCA координационное число иона Na^+ в растворах метабората натрия ($\text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 10, 15, 20$) найдено равным шести и не зависящим от концентрации [4], $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.235$ нм. На расстоянии 0.437 нм формируется вторая координационная сфера катиона, состоящая из 5–10 молекул воды. Отмечается ее сильная зависимость от концентрации. В концентрированном растворе формируются контактные монодентатные ионные пары с анионом $\text{B}(\text{OH})_4^-$. В другой работе для иона Na^+ также найдено $\text{KЧ} = 6$, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.243$ нм [5]. В 1, 3 и 5 М. водных растворах метабората натрия количество молекул воды, окружающих катион в первой сфере на расстоянии 0.234 нм, равно соответственно 5.4 ± 0.7 , 4.6 ± 1.0 и 3.7 ± 1.2 [6]. Таким образом, прослеживается влияние концентрации и на ближнее окружение катиона.

Детальное изучение структуры ближнего окружения иона Na^+ в водном растворе проведено с использованием методов PCA высокого разрешения, EXAFS спектроскопии и молекулярной динамики [7]. Полученная этими методами средняя величина $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.238$ нм; по данным PCA, $\text{KЧ} = 5.5 \pm 0.3$. Тем же методом исследованы щелочные растворы NaBH_4 в диапазоне концентраций от 1.0 до 9.1 моль/л и раствор NaOH , $c = 1.3$ моль/л [8]. В 1 М. растворе NaBH_4 катион координирует в первой сфере 6 молекул воды с октаэдрическим расположением вокруг него. При повышении концентрации количество молекул воды уменьшается от 4.8 ± 1.1 при 2.25 моль/л до 2.9 ± 1.3 при 9.1 моль/л при практически неизменном $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.234$ нм. Уменьшение количества молекул воды компенсируется формированием ионных пар между ионами Na^+ и BH_4^- . Таким образом, геометрия первой координационной сферы катиона Na^+ остается октаэдрической.

Расчетными методами найдено [9], что координационное число катиона в растворах хлорида натрия изменяется от 5.38 до 5.21 при увеличении концентрации от 1.32 до 6.61 моль/л. Методом Монте Карло для иона Na^+ в 0.3 М. растворе NaCl найдено $\text{КЧ} = 5.8$ [10]. С использованием теории функционала плотности рассчитана структура кластеров $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, ($n = 1-20$) [11]. При $n < 12$ $\text{КЧ} = 4$, а для комплексов с $n = 12-20$ $\text{КЧ} = 5$ и 6. Тем же методом рассчитаны кластеры $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $n = 1-12$ [12]. Кластеры с координацией четырех, пяти и шести молекул воды могут переходить друг в друга, при этом $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.240$ нм, а по расчету методом молекулярной динамики $\text{КЧ} = 5.2$, $r = 0.235$ нм. Еще одно подтверждение координационного числа иона Na^+ , равного пяти с диапазоном расстояний до координируемых молекул воды 0.236–0.253 нм, приводится в работах [13, 14], выполненных методом молекулярного моделирования. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям первой координационной сферы катиона.

Методом молекулярной динамики проведено большое количество исследований по обсуждаемой тематике, и для иона Na^+ установлено $\text{КЧ} = 5-6$, а $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.240-0.247$ нм [15-22]. Количество молекул воды в первой координационной сфере иона натрия уменьшается в водных растворах галогенидов натрия при увеличении концентрации. Наиболее ярко это наблюдается в растворах бромида и иодида натрия, в которых оно изменяется от 5.49 до 3.67 при увеличении концентрации от 0.98 до 7.95 моль/кг. Расстояние Na^+-O во всех исследованных растворах составляет 0.230 нм [23]. В первой сфере фиксируется некоторое количество галогенид-ионов, число которых при высоких концентрациях составляет в среднем 1.45 (7.95 м. раствор NaBr) и 1.31 (7.18 м. раствор NaI). Вторая координационная сфера у иона Na^+ в исследованных растворах не обнаружена. В работе [24] установлено, что в растворах хлорида натрия координационное число катиона практически не зависит от концентрации в диапазоне от 0.1 до 1 моль/л и составляет 5.4–5.5. В растворах NaCl в диапазоне концентраций от 0.5 до 3.0 моль/л $\text{КЧ} = 5.6$ с расстоянием до координированных молекул воды 0.227 нм [25], и гидратная структура мало зависит от концентрации. При введении в расчеты поправки на действие сил Ван-дер-Ваальса полу-

чены значения $\text{КЧ} = 5.15$, а $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.241$ нм [26].

Таким образом, по результатам реферированных работ можно заключить, что количество координированных молекул воды в первой сфере иона Na^+ в разбавленных водных растворах его солей равно 5–6 и уменьшается с увеличением концентрации до 3. При этом образуются контактные ионные пары. Расстояние Na^+-O находится в интервале 0.234–0.240 нм. Подтверждено формирование катионом в разбавленных растворах второй координационной сферы на расстоянии 0.410–0.420 нм.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в метаноле. Структурные параметры ближнего окружения иона Na^+ в метаноле рассмотрены в обзоре [27]. Координационное число находится в интервале 4.4–6, расстояние $\text{Na}^+-\text{O}^{\text{I}}$ равно 0.232–0.250 нм. Предположительно, вторая сфера включает 6 молекул растворителя, расположенных на расстоянии $\text{Na}^+-\text{O}^{\text{II}}$ 0.450 нм.

В метаноле, имеющем более низкую диэлектрическую проницаемость, чем вода, следует ожидать более интенсивного формирования ионных ассоциатов. Подтверждением тому могут служить результаты, полученные с использованием методов ЯМР и молекулярной динамики [28]. В метаноле предпочтительно формируются контактные ионные пары между ионами Na^+ и PtCl_6^{2-} , хотя дважды сольваторазделенные ионные пары также присутствуют, но в меньшем количестве. В аналогичном растворе в воде ионная ассоциация не установлена. Из расчета методом молекулярной динамики следует, что контактные ионные пары с расстоянием Na^+-Cl^- 0.280 нм более стабильны в растворах хлорида натрия в чистом метаноле, чем неконтактные [29].

Из сравнения структурных характеристик иона Na^+ в воде и в метаноле следует: (1) сходство формирования ионом Na^+ первой координационной сферы в этих растворителях; (2) вторая координационная сфера иона Na^+ в метаноле состоит из меньшего количества молекул, чем в воде, причем количество молекул спирта во второй сфере не превышает их количество в первой сфере; (3) в метаноле расстояние Na^+-O от катиона до молекул растворителя во второй координационной

сфере несколько больше, чем в воде, что объясняется стерическим фактором.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в этаноле исследована методом молекулярной динамики [15]. В системе 1 ион Na^+ –25 молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ катион координирует 4 молекулы растворителя, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.229$ нм. Полученные параметры соответствуют таковым для концентрированных растворов солей натрия в рассмотренных выше системах.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в ДМСО. Методом спектроскопии КРС кажущееся сольватное число иона Na^+ в 0.75 м. растворе NaNO_3 в ДМСО определено равным шести [30]. Тем же методом установлено, что в концентрированных растворах трифторметансульфонимида натрия (NaTFSI) в ближнем окружении иона Na^+ находятся 3 молекулы ДМСО, с которыми катион взаимодействует через атомы кислорода (примерно 2.6 взаимодействия), и один ион TFSI^- , с которым катион имеет примерно 1.9 взаимодействий, осуществляемых также через атомы кислорода [31].

Методом молекулярной динамики найдено, что катион формирует устойчивую координационную сферу, состоящую из 5 молекул растворителя, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.215$ нм [32]. В системе Na^+ –ДМСО, 1:215, катион координирует 6 молекул растворителя, расположенных в вершинах искаженного октаэдра и ориентированных своими полярными связями S–O к катиону, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.240$ нм [33]. В работе [34] для иона Na^+ найдено КЧ = 6 с октаэдрическим расположением молекул растворителя. При концентрации 0.0666 моль/л в системе NaCl –ДМСО зафиксировано отсутствие сольваторазделенных ионных пар, при $c = 0.27$ моль/л формируются контактные ионные пары $[\text{Na}-\text{Cl}]^0$.

В системе, содержащей ионы Na^+ , Cl^- и 125 молекул ДМСО, образуются контактные ионные пары Na^+-Cl^- , более стабильные, чем сольваторазделенные ионные пары [35, 36], тогда как в воде оба вида ионных пар одинаково стабильны. Вывод о более высокой стабильности контактных ионных пар по сравнению с другими видами ионных ассоциатов в растворах хлорида натрия подтвержден методом молекулярной динамики [29].

Исследована сольватация ионной пары Na^+-Cl^- в системе Na^+-Cl^- –ДМСО, 1:1:125, с различными расстояниями между ионами [37]. В контактной ионной паре сольватная сфера иона Na^+ состоит только из трех молекул растворителя, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.21$ нм. При переходе к неконтактной ионной паре координационное число катиона увеличивается до пяти. В системе Na^+ –ДМСО, 1:511, КЧ = 6, $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.255$ нм [38]. Методом молекулярной динамики показано, что в растворе NaCl в ДМСО образуются контактные ионные пары с расстоянием $\text{Na}-\text{Cl}$ 0.270 нм [39], а в ближнее окружение катиона входят 3.9 молекулы растворителя.

Следовательно, с большой долей вероятности можно предположить, что ион Na^+ координирует в ДМСО 6 молекул растворителя при $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.210$ –0.240 нм. Вторая координационная сфера, вероятно, отсутствует. Ионная ассоциация по сравнению с водой предпочтительна в диметилсульфоксиде. Таким образом, обнаружено сходство структурных параметров первой координационной сферы иона Na^+ в ДМСО и в вышеописанных растворителях.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в этиленкарбонате. Методом молекулярной динамики установлено, что в 0.23 М. растворе NaPF_6 ион Na^+ координирует в среднем 5.7 молекул растворителя при $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.234$ нм [40]. Этот единственный результат не позволяет делать обобщений по координации ионом Na^+ молекул этиленкарбоната, но, тем не менее, подтверждает сходство структур первой координационной сферы катиона в разных растворителях.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в пропиленкарбонате. Методом ИК спектроскопии исследованы растворы перхлората натрия в диапазоне концентраций от 0 до 3.11 моль/л [41]. В ближнем окружении иона Na^+ находятся 3 молекулы пропиленкарбоната. Контактные ионные пары не обнаружены даже в наиболее концентрированных растворах (в отличие от иона лития). Расчетным методом для разбавленных растворов NaPF_6 (мольные соотношения 1:11 и 1:12) установлено, что ион Na^+ координирует ~ 4.8 молекулы растворителя и 1.5 аниона, для концентрированных [мольные соотношения (1:10)–(1:5)] – 4.0 молекулы пропиленкарбоната и 1.7 аниона, для высококонцентрированных (мольные соотношения 1:4 и

2:5) – 2.7 молекулы пропиленкарбоната и 3.6 аниона [42]. Таким образом, координационное число катиона во всех исследованных в этой работе системах близко к 6.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в диметилкарбонате. Комбинированием КРС и ИК спектроскопии, а также расчетом с использованием теории функционала плотности было получено, что ион Na^+ координирует в системе NaPF_6^- диметилкарбонат в среднем 3.1 атома кислорода карбонильных групп молекул растворителя и 2.5 атомов фтора иона PF_6^- [43], и координационное число катиона в этой системе также близко к 6.

Структура ближнего окружения иона Na^+ в *N*-метилацетамиде. Расчетными методами координационное число иона Na^+ в *N*-метилацетамиде оценено равным 4.0–4.1 при $r(\text{Na}^+-\text{O}) = 0.235\text{--}0.240$ нм [44]. Однако методом молекулярной динамики координационное число иона Na^+ в данном растворителе при бесконечном разбавлении (313 К) определено равным 5.9 [45], и предполагается вторая координационная сфера на расстоянии 0.650–0.750 нм. Существование второй сферы у однозарядного иона Na^+ в растворителе с объемистыми молекулами и на таком большом расстоянии представляется сомнительным. При исследовании методом молекулярной динамики влияния концентрации NaCl на ближнее окружение ионов установлено, что при повышении концентрации до 0.21 моль/л координационное число иона Na^+ имеет тенденцию к увеличению, достигая 5.98 [46]. Последующее концентрирование раствора ведет к уменьшению координационного числа катиона до 4.92, что объясняется образованием значительного количества контактных ионных пар в системе.

Таким образом, как само координационное число иона Na^+ , так и его изменение в зависимости от концентрации электролита в рассмотренных неводных растворителях и в воде практически одинаковы. Расстояния Na^+-O до координированных молекул растворителя также весьма близки. Различия заключаются, во-первых, в отсутствии в неводных растворителях второй координационной сферы (кроме метанола) и, во-вторых, – в предпочтительном, по сравнению с водой, формировании ионных ассоциатов.

3. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА K^+

Структура ближнего окружения иона K^+ в воде. Ион K^+ в водных растворах формирует сравнительно неустойчивую первую координационную сферу на расстоянии 0.28–0.29 нм [3]. С большой долей вероятности, для иона K^+ КЧ = 8, иногда КЧ = 6. Образование второй координационной сферы нетипично для иона K^+ . В водных растворах солей калия вероятно формирование ионных пар как контактного, так и неконтактного типа; их количество и вид зависят, во-первых, от химических свойств противоионов и, во-вторых, от концентрации электролита.

В более поздних работах традиционным методом QM/MM молекулярной динамики среднее координационное число иона K^+ в системе $\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}$ (1:199) найдено равным 7.0, а методом ONIOM-XS молекулярной динамики – 6.3 [47]. По мнению авторов, такое различие указывает на недостатки традиционного метода. Различные результаты по определению координационного числа иона K^+ в зависимости от используемой разновидности метода расчета получены и в работе [16], где оно варьируется от 5.8 до 7.0. В водных растворах хлорида калия количество молекул воды в первой координационной сфере катиона при увеличении концентрации от 1 до 5 моль/кг уменьшается от 6.11 до 5.39 [23], $r(\text{K}^+-\text{OH}_2) = 0.26$ нм. В первой сфере находится незначительное количество хлорид-ионов, расстояние $r(\text{K}^+-\text{Cl}^-) = 0.31$ нм увеличивается соответственно от 0.20 до 0.89. Вторая координационная сфера у катиона отсутствует.

Методом РСА для иона K^+ найдено КЧ = 7 при расстоянии до координированных молекул 0.281 нм [5]. В водных растворах тетрабората калия с мольными соотношениями 1:15, 1:20 и 1:25 КЧ = 8, $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.290$ нм [48]. Предполагается, что первая координационная сфера катиона имеет кубическую геометрию. Ионы формируют контактные ионные пары монодентатного типа с расстоянием $r(\text{K}^+-\text{B}) = 0.370$ нм. Обсуждается возможность существования так называемых водо-разделенных ионных пар K^+-K^+ . Тем же методом гидратное число иона калия в водных растворах метаборатов калия с мольными соотно-

шениями 1:5 и 1:10 найдено равным 8.1, а расстояние до молекул воды 0.294 нм [49].

Методом теории функционала плотности установлена структура первой координационной сферы иона калия в системе $\text{KCl-H}_2\text{O}$, 3:122 [19]. В зависимости от вариантов метода расчета КЧ = 5.9–7.0, $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.272\text{--}0.287$ нм. Позднее определены значения КЧ = 6.0–6.8, $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.274\text{--}0.290$ нм [20]. Расчетным методом исследован 0.3 М. раствор KCl , в котором для иона K^+ найдено КЧ = 7.09 [10].

С использованием метода молекулярной динамики в растворах KF для иона K^+ найдено КЧ = 7.0 (для 0.67 м. раствора) и 7.3 (для 3.96 м. раствора), а в растворах KCl КЧ = 6.8 (для 0.67 м. раствора) и 6.0 (для 3.96 м. раствора) [50]. В растворах хлорида калия координационное число иона K^+ уменьшается от 6.8 до 6.3 при увеличении концентрации от 0.1 до 1 моль/л [24]. Первая координационная сфера иона K^+ , состоящая в среднем из 6.4 молекул воды и имеющая геометрию искаженного октаэдра, весьма эластична [51]. Координационное число катиона в растворах KCl в диапазоне концентраций от 0.01 до 2.0 моль/л уменьшается с возрастанием концентрации от 6.43 до 5.73. Во всех системах $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.265$ нм [52]. Координационное число катиона в растворах KCl в диапазоне концентраций от 0.5 до 3.0 моль/л равно 6.7 с расстоянием до координированных молекул воды 0.265 нм [25]. Гидратная структура мало зависит от концентрации. При расчетах с поправкой на силы Ван-дер-Ваальса для иона K^+ найдено КЧ = 7.7, а $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.280$ нм [26].

Исследования методом РСА и расчеты с использованием теории функционала плотности показали, что для иона K^+ в 0.23 и 0.32 М. растворах пентабората калия КЧ = 8, $r(\text{K}^+-\text{OH}_2) = 0.294$ нм [53]. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1\text{--}16$ [54]. При $n > 8$ первая координационная сфера иона калия имеет геометрию искаженной квадратной антипризмы с расстоянием $r(\text{K}-\text{O}^{\text{I}}) = 0.296$ нм.

Методом молекулярного моделирования для иона K^+ найдено КЧ = 6 с диапазоном расстояний до координируемых молекул воды 0.281–0.292 нм [13, 14]. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям в первой координационной сфере катиона.

Методами РСА и спектроскопии КРС исследованы растворы KCl в интервале 0.07–26.00 мас% [55]. При концентрациях выше 15.0% на функциях радиального распределения появляется пик, отражающий наличие в растворах ионных пар, $r(\text{K}^+-\text{Cl}^-) = 0.315$ нм. Вклад ионных пар в функции рассеяния при увеличении концентрации становится все более значительным.

В другой работе, выполненной методом диэлектрической релаксационной спектроскопии для растворов фосфатов калия, установлено, что в них в значительной степени формируются ионные пары (1:1): сольваторразделенные ионные пары в растворах KH_2PO_4^0 , сольваторразделенные и дважды сольваторразделенные ионные пары в растворах KHP_4^- , дважды сольваторразделенные ионные пары в растворах KPO_4^{2-} [56].

Таким образом, по итогам реферированных работ можно заключить, что в разбавленных водных растворах солей калия в первой сфере катиона находится 6–8 координированных молекул воды, число которых уменьшается до 5 с возрастанием концентрации; расстояние $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.275\text{--}0.290$ нм; вторая координационная сфера отсутствует; ионная ассоциация характерна.

Структура ближнего окружения иона K^+ в метаноле. В обзоре [27] рассмотрено незначительное количество исследований структуры ближнего окружения иона калия в метаноле. Ион K^+ координирует, как и в воде, 6 молекул растворителя в диапазоне расстояний $r(\text{K}^+-\text{O}) = 0.270\text{--}0.290$ нм.

Структура ближнего окружения иона K^+ в ДМСО. Информация о структуре ближнего окружения иона калия в ДМСО весьма ограничена. Методом РСА и нейтронографии установлено, что в концентрированном растворе иодида калия (молярная фракция ионов 0.1231, молярная фракция ДМСО 0.7538) катион образует координационную сферу из 4 молекул растворителя [57]. В растворе формируются сольваторразделенные ионные пары. Вероятно, высокая концентрация раствора и формирование ионных пар препятствуют реализации ближнего окружения катиона с 6 молекулами растворителя. Методом спектроскопии КРС кажущееся сольватное число катиона в 0.75 м. растворе нитрата калия определено равным 6 [30]. Методом молекулярной динамики исследовано формирование ионных пар в растворах KCl в смесях вода–

ДМСО и в чистых растворителях [58]. В чистом ДМСО присутствуют как стабильные контактные ионные пары, так и неустойчивые сольваторазделенные ионные пары. Стабильность контактных ионных пар резко уменьшается при увеличении мольной доли воды. Это означает, что ионная ассоциация предпочтительна в ДМСО. Тем же методом для системы K^+ –ДМСО (1:511) найдено $r(K^+-O) = 0.276$ нм, а среднее значение КЧ = 6.3 [38].

По результатам реферированных исследований можно предположить, что для иона K^+ в ДМСО КЧ ≈ 6 . Расстояние K^+-O , определенное только в одной работе, также близко к $r(K^+-O)$ в воде. Следовательно, структурные параметры сольватации иона калия в воде и в ДМСО весьма схожи.

Структура ближнего окружения иона K^+ в этиленкарбонате. Методом молекулярной динамики установлено, что в 0.23 М. растворе KPF_6 в этиленкарбонате ион K^+ координирует в среднем 7.6 молекул растворителя с расстоянием $r(K^+-O_{\text{этиленкарбонат}}) = 0.280$ нм [40]. Наблюдается структурное сходство ближнего окружения катиона в этиленкарбонате и в описанных выше растворителях.

Структура ближнего окружения иона K^+ в *N*-метилацетамиде. Расчетными методами для иона K^+ в *N*-метилацетамиде оценены величины КЧ = 5.0–5.2, $r(K^+-O) = 0.275$ нм [44]. Согласно расчетам методом молекулярной динамики, для иона K^+ в данном растворителе (1:255) КЧ = 6.03 (313 К) [45]; $r(K^+-O)$ не приводится, но, если судить по графику функции радиального распределения, оно близко к 0.275 нм. Отмечается формирование второй координационной сферы на расстоянии 0.650–0.750 нм. Однако образование второй сферы для иона, имеющего малую плотность заряда, на таком большом расстоянии представляется маловероятным.

Таким образом, можно предположить, что структура первой координационной сферы иона калия в различных неводных кислородсодержащих растворителях и в воде одинакова.

4. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Rb^+

Структура ближнего окружения иона Rb^+ в воде. Предполагается, что для иона Rb^+ в разбавленных растворах и в растворах средних концен-

траций КЧ = 8, причем координационная сфера иона весьма неустойчива [3]. Возможно, что геометрия координационной сферы – не правильный куб, а значительно искажена. Расстояние от катиона до координируемых молекул воды находится в интервале 0.280–0.300 нм. С увеличением концентрации координационное число катиона уменьшается. Ионы Rb^+ не образуют второй координационной сферы из молекул растворителя. В растворах солей рубидия формируются ионные пары как контактного, так и неконтактного типа, вид которых зависит от химической природы противоионов и от концентрации электролита.

Методом PCA для иона Rb^+ установлено КЧ = 8 с расстоянием до координированных молекул 0.298 нм [5]. С использованием методологии уточнения EXAFS и PCA спектров проанализирована гидратация и ионная ассоциация в растворах бромида рубидия [59]. В 6 м. растворе $RbBr$ доля ионных пар составляет 0.7, а расстояние $r(Rb^+-Br^-) = 0.351$ нм. В среднем 4 молекулы воды находятся в первой координационной сфере иона Rb^+ на расстоянии 0.299 нм. В 6 м. растворе $RbCl$ ионы образуют контактный ионный ассоциат, $r(Rb^+-Cl^-) = 0.324$ нм, в который включены в среднем 1.6 хлорид-иона [60]. Кроме этого в координационную сферу иона рубидия входят 5.4 молекулы воды на расстоянии 0.289 нм. В разбавленном водном растворе (0.5 моль/кг) ионные пары не образуются, вокруг катиона располагаются 6.5 молекул воды на том же расстоянии.

Методом EXAFS спектроскопии показано, что в водных растворах пентабората рубидия с увеличением концентрации от 0.03 до 0.1 моль/л координационное число иона Rb^+ незначительно уменьшается от 7.8 ± 1.0 до 7.5 ± 0.9 , а расстояние $r(Rb^+-O)$ увеличивается от 0.292 до 0.295 нм, что в рамках ошибки эксперимента нельзя отнести к эффекту влияния концентрации [61]. Методом PCA исследованы 0.69 и 1.51 М. водные растворы $Rb_2B_4O_7$ [62]. Количество молекул воды в ближнем окружении катиона при концентрировании уменьшается от 8.2 до 7.2 со средним расстоянием до них 0.292 нм. В среднем один анион формирует ионный ассоциат с катионом, $r(Rb^+-B) = 0.376$ нм. Зафиксирована также вторая координационная сфера, состоящая для обоих растворов из 8 молекул воды, расположенных на расстоянии 0.467 нм.

С использованием теории функционала плотности для кластера $\text{Rb}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-32$ получено, что в первой гидратной сфере иона Rb^+ находятся 7 молекул воды на расстоянии 0.299 нм [63]. Методом молекулярной динамики для иона рубидия найдено $\text{KЧ} = 6.31$, а расстояние до первой сферы 0.295 нм. По мнению авторов, ион Rb^+ формирует вторую координационную сферу, состоящую из 21–25 молекул растворителя, находящихся на расстоянии 0.465–0.485 нм. Такие величины при описании второй сферы весьма сомнительны для столь слабо координирующего иона.

С использованием метода молекулярной динамики установлено, что в водных растворах хлорида рубидия количество молекул воды в первой координационной сфере катиона при увеличении концентрации от 1 до 5 моль/кг уменьшается от 6.75 до 5.95 [23], $r(\text{Rb}^+-\text{OH}_2) = 0.28$ нм. В ближнем окружении иона Rb^+ фиксируется незначительное количество хлорид-ионов при расстоянии $r(\text{Rb}^+-\text{Cl}^-) = 0.32$ нм, при концентрировании увеличивающемся от 0.24 до 0.95. Вторая координационная сфера у катиона не установлена. В другом исследовании показано, что первая координационная сфера иона Rb^+ , состоящая в среднем из 6.6 молекул воды и имеющая геометрию искаженного октаэдра, весьма эластична [51]. Для системы, включающей 1 ион Rb^+ и 1000 молекул воды, установлено, что первая координационная сфера катиона, состоящая из 8 молекул воды, находится на расстоянии 0.287 нм [64]. В водном растворе аммония с соотношением 1 ион Rb^+ , 814 H_2O и 183 NH_4^+ катион координирует 7 молекул воды, располагающихся вокруг него в виде искаженной «шапочной» тригональной призмы, $r(\text{Rb}^+-\text{O}) = 0.308$ нм [65]. Установлено существование лишь первой координационной сферы.

Структура ближнего окружения иона Rb^+ в метаноле. Методом молекулярной динамики для иона Rb^+ в системе $\text{Rb}^+-\text{CH}_3\text{OH}$, 1 : 255, найдено $\text{KЧ} = 6.3$ [66].

Структура ближнего окружения иона Rb^+ в ДМСО. Методом EXAFS спектроскопии исследован 1.31 М. раствор пикрата рубидия, а методом РСА – 0.8 М. раствор иодида рубидия в ДМСО [67]. Ион Rb^+ координирует 8 молекул растворителя, располагающихся в координационной сфере в виде квадратной антипризмы; по данным

РСА, $r(\text{Rb}^+-\text{O}) = 0.296$ нм, а по данным EXAFS, $r(\text{Rb}^+-\text{O}) = 0.301$ нм. Отмечается значительная асимметрия расстояний Rb^+-O в координационной сфере. Методом молекулярной динамики для системы $\text{Rb}^+-\text{ДМСО}$ (1:511) найдено $r(\text{Rb}^+-\text{O}) = 0.281$ нм, а среднее $\text{KЧ} = 6.5$ [38].

Следовательно, для данного катиона можно отметить сходство количества молекул растворителя в первой координационной сфере в воде и в ДМСО и расстояний до нее.

Структура ближнего окружения иона Rb^+ в *N*-метилацетамиде. Методом молекулярной динамики для иона Rb^+ в системе Rb^+-N -метилацетамид (1:255) при 313 К найдено $\text{KЧ} = 6.16$ [45]. Отмечается формирование второй координационной сферы на расстоянии 0.650–0.750 нм. Образование второй сферы для иона, имеющего малую плотность заряда, на таком большом расстоянии представляется маловероятным.

Проведенное количество работ по структуре ближнего окружения иона Rb^+ в неводных растворителях недостаточно для обобщений. Однако, согласно имеющимся данным, можно отметить, что расстояние Rb^+-O до молекул растворителя в первой координационной сфере в неводных смесях такое же, как в воде, а координационное число либо несколько меньше, либо такое же, как для водных растворов.

5. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Cs^+

Структура ближнего окружения иона Cs^+ в воде. Ион Cs^+ образует в разбавленных водных растворах нестабильную первую координационную сферу, состоящую, вероятно, из 8 молекул воды, расположенную на среднем расстоянии 0.300–0.320 нм [3]. Ее параметры зависят от различных условий. Количество молекул воды в координационной сфере иона цезия уменьшается при увеличении концентрации. Вторая координационная сфера у катиона отсутствует. Для водных растворов солей цезия характерно формирование ионных пар с противоионами.

Методом РСА для иона Cs^+ установлено $\text{KЧ} = 8$ с расстоянием до координированных молекул, равным 0.307 нм [5]. Уменьшение координационного числа до 5.1 установлено тем же методом в сочетании с компьютерным моделированием при

увеличении концентрации раствора CsF от 15.1 до 32.3 мол% и концентрации раствора CsI от 1.0 до 3.9 мол% [68].

Постоянство координационного числа иона Cs^+ при изменении концентрации зафиксировано с использованием метода РСА и теории функционала плотности в водных растворах метабората цезия при мольных соотношениях 1:25, 1:30 и 1:35 [69], расстояние Cs^+-O изменяется от 0.325 до 0.330 нм. По мнению авторов, примерно 11 молекул воды располагаются во второй сфере катиона на расстоянии 0.517 нм. Учитывая сравнительно высокую концентрацию растворов и слабую координирующую способность иона цезия, это представляется сомнительным.

В растворах установлено образование ионной пары с расстоянием $r(\text{Cs}^+-\text{B}) = 0.458$ нм. Количество молекул воды в ближнем окружении катиона уменьшается в водных растворах $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$ от 8.2 до 7.5 при увеличении концентрации от 1.41 до 2.31 моль/л [62], расстояние до координированных молекул растворителя сохраняется равным 0.335 нм. В среднем один анион формирует ионный ассоциат с катионом, $r(\text{Cs}^+-\text{B}) = 0.458$ нм. Зафиксирована также вторая координационная сфера, состоящая из 8.0–8.8 молекул воды, расположенных на расстоянии 0.526 нм.

Методом EXAFS спектроскопии исследована ионная ассоциация в растворах хлорида цезия различных концентраций [70]. В разбавленном растворе ($m = 0.5$ моль/кг) ионные пары отсутствуют. В 6 м. растворе 1 ион Cl^- ассоциирует с ~ 1.6 ионом Cs^+ , формируя контактные ионные пары. Расстояние $r(\text{Cs}^+-\text{Cl}^-) = 0.348$ нм. В 11 м. растворе количество взаимодействий аниона с катионом возрастает до 2.8, $r(\text{Cs}^+-\text{Cl}^-) = 0.346$ нм. Ионные пары образуются в растворах хлорида цезия интенсивнее, чем в растворах хлорида рубидия.

Методом молекулярной динамики показано, что количество молекул воды в первой координационной сфере иона цезия при увеличении концентрации от 1 до 5 моль/кг уменьшается от 7.15 до 6.15 в растворе хлорида цезия и от 7.18 до 5.88 в растворе бромид-цезия [23], $r(\text{Cs}^+-\text{OH}_2) = 0.29$ нм. В первой сфере катиона зафиксировано незначительное количество хлорид- [$r(\text{Cs}^+-\text{Cl}^-) = 0.33$ нм] и бромид-ионов [$r(\text{Cs}^+-\text{Br}^-) = 0.34$ нм], увеличивающееся соответственно от 0.20 до 0.89.

Вторая координационная сфера у катиона не установлена. В другой работе получено большее, чем в предыдущих исследованиях, координационное число [64], первая координационная сфера иона Cs^+ состоит из 10 молекул воды, находящихся на расстоянии 0.312 нм. Значительная асимметрия молекулы затрудняет корректное установление координационного числа катиона. Такое значение координационного числа не нашло подтверждения в работе [71], где получено КЧ = 8. Близкое к 8 значение координационного числа иона Cs^+ (8.38) установлено расчетным методом для 0.3 М. раствора CsCl [10].

Обобщая обзор по формированию структуры иона цезия в воде, можно заключить, что современные исследования подтверждают ранее выдвинутые предположения.

Структура ближнего окружения иона Cs^+ в метаноле. Согласно методу молекулярной динамики, для катиона в системе Cs^+- метанол (1:225) КЧ = 6.82 [66].

Структура ближнего окружения иона Cs^+ в *N*-метилацетамиде. Методом молекулярной динамики для иона Cs^+ в системе Cs^+-N -метилацетамид (1:255) определено КЧ = 6.30 (313 К) [45]. Отмечается формирование второй координационной сферы на расстоянии 0.650–0.750 нм. Из-за недостаточного количества работ сравнение структуры ближнего окружения иона Cs^+ в воде и в неводных средах некорректно.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, структурные характеристики первых координационных сфер ионов Na^+ и K^+ имеют сходство в неводных растворителях, молекулы которых не создают стерических препятствий друг другу при вхождении в ближнее окружение катионов, и в воде. Ионная ассоциация предпочтительна в неводных системах. Учитывая, что аналогичный результат получен и для иона Li^+ , можно предположить, что эти выводы будут справедливы и в отношении ионов Rb^+ и Cs^+ , что должны показать дальнейшие исследования.

Структурные параметры формируемой катионами щелочных металлов первой координационной сферы в различных кислородсодержащих растворителях определяются физико-химическими свойствами самих ионов, а не свойствами раство-

рителей со сравнительно небольшими молекулами, не создающими стерических препятствий при вхождении в ближнее окружение ионов. При накоплении экспериментальных данных будет рассмотрен вопрос о «критичном» размере молекул растворителя, при котором стерический фактор играет определяющую роль при формировании первой координационной сферы для каждого конкретного катиона.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1938; Smirnov P.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 1938. doi 10.1134/S0044460X19120199
2. Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 745; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 5. P. 745. doi 10.1134/S1070363207050052
3. Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 12. С. 1955; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 12. P. 1955. doi 10.1134/S1070363207120043
4. Zhou Y., Fang C., Fang Y., Zhu F., Tao S., Xu S. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 8. P. 1236. doi 10.1134/S0036024412060349
5. Mähler J., Persson I. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. N 1. P. 425. doi 10.1021/ic2018693
6. Zhou Y., Higa S., Fang C., Fang Y., Zhang W., Yamaguchi T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 27878. doi 10.1039/C7CP05107G
7. Galib M., Baer M.D., Skinner L.B., Mundy C.J., Huthwelker T., Schenter G.K., Benmore C.J., Govind N., Fulton J.L. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 084504. doi 10.1063/1.4975608
8. Zhou Y., Yamaguchi T., Yoshida K., Fang C., Fang Y., Zhu F. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 274. P. 173. doi 10.1016/j.molliq.2018.10.124
9. Beladjine S., Amrani M., Zanon A., Belaidi A., Vergoten G. // Comput. Theor. Chem. 2011. Vol. 977. N 1–3. P. 97. doi 10.1016/j.comptc.2011.09.010
10. Hartkamp R., Coasne B. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 141. N 12. P. 124508. doi 10.1063/1.4896380
11. Neela Y.I., Mahadevi A.S., Sastry G.N. // Struct. Chem. 2013. Vol. 24. N 1. P. 67. doi 10.1007/s11224-012-0032-0
12. Zhou Y., Fang C., Fang Y., Zhu F., Ge H., Liu H. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 13. P. 2539. doi 10.1134/S0036024417130313
13. Teychené J., Roux-de Balman H., Maron L., Galier S. // ACS Cent. Sci. 2018. Vol. 4. N 11. P. 1531. doi 10.1021/acscentsci.8b00610
14. Teychene J., Roux-de Balman H., Maron L., Galier S. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 294. P. 111394. doi 10.1016/j.molliq.2019.111394
15. Zeng Y., Hu J., Yuan Y., Zhang X., Ju S. // Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 538. P. 60. doi 10.1016/j.cplett.2012.04.035
16. Rowley C.N., Roux B. // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8. N 10. P. 3526. doi 10.1021/ct300091w
17. Lev B., Roux B., Noskov S.Y. // J. Chem. Theory Comput. 2013. Vol. 9. N 9. P. 4165. doi 10.1021/ct400296w
18. Sripa P., Tongraar A., Kerdcharoen T. // J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 117. N 8. P. 1826. doi 10.1021/jp312230g
19. Bankura A., Carnevale V., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. N 1. P. 014501. doi 10.1063/1.4772761
20. Bankura A., Carnevale V., Klein M.L. // Mol. Phys. 2014. Vol. 112. N 9–10. P. 1448. doi 10.1080/00268976.2014.905721
21. Gaiduk A.P., Zhang C., Gygi F., Galli G. // Chem. Phys. Lett. 2014. Vol. 604. P. 89. doi 10.1016/j.cplett.2014.04.037
22. Faginas-Lago N., Lombardi A., Alberti M., Grossi G. // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 204. P. 192. doi 10.1016/j.molliq.2015.01.029
23. Gee M.B., Cox N.R., Jiao Y., Bentenitis N., Weerasinghe S., Smith P.E. // J. Chem. Theory Comput. 2011. Vol. 7. N 5. P. 1369. doi 10.1021/ct100517z
24. Chen H., Ruckenstein E. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 39. P. 12671. doi 10.1021/acs.jpcc.5b06837
25. Liu C., Min F., Liu L., Chen J. // Chem. Phys. Lett. 2019. Vol. 727. P. 31. doi 10.1016/j.cplett.2019.04.045
26. Zhou L., Xu J., Xu L., Wu X. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. N 12. P. 124505. doi 10.1063/1.5086939
27. Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1761; Smirnov P.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 11. P. 1967. doi 10.1134/S1070363213110017
28. Naidoo K.J., Lopis A.S., Westra A.N., Robinson D.J., Koch K.R. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. N 44. P. 13330. doi 10.1021/ja035326x
29. Dixit M.K., Tembe B.L. // J. Mol. Liq. 2013. Vol. 178. P. 78. doi 10.1016/j.molliq.2012.09.026
30. Kloss A.A., Fawcett W.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94. N 24. P. 1587. doi 10.1039/A800427G
31. He M., Lau K.C., Ren X., Xiao N., McCulloch W.D., Curtiss L.A., Wu Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 15310. doi 10.1002/anie.201608607
32. Rao B.G., Singh U.C. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. N 10. P. 3803. doi 10.1021/ja00166a014

33. Kalugin O.N., Volobuev M.N., Ishchenko A.V., Adya A.K. // *J. Mol. Liq.* 2000. Vol. 85. N 3. P. 299. doi 10.1016/S0167-7322(00)89014-5
34. Adya A., Kalugin O., Volobuev M., Kolesnik Y. // *Mol. Phys.* 2001. Vol. 99. N 10. P. 835. doi 10.1080/00268970010024867
35. Madhusoodanan M., Tembe B.L. // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. N 28. P. 7090. doi 10.1021/j100079a032
36. Madhusoodanan M., Tembe B.L. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. N 1. P. 44. doi 10.1021/j100001a009
37. Das A.K., Tembe B.L. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. N 7. P. 2930. doi 10.1063/1.475680
38. 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
39. Patil U.N., Keshri S., Tembe B.L. // *J. Mol. Liq.* 2015. Vol. 207. P. 279. doi 10.1016/j.molliq.2015.03.048
40. Pham T.A., Kweon K.E., Samanta A., Lordi V., Pask J.E. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2017. Vol. 121. N 40. P. 21913. doi 10.1021/acs.jpcc.7b06457
41. Brooksby P.A., Fawcett W.R. // *Spectrochim. Acta A*. 2006. Vol. 64. N 2. P. 372. doi 10.1016/j.saa.2005.07.033
42. Flores E., Avall G., Jeschke S., Johansson P. // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 233. P. 134. doi 10.1016/j.electacta.2017.03.031
43. Cresce A.V., Russell S.M., Borodin O., Allen J.A., Schroeder M.A., Dai M., Peng J., Gobet M.P., Greenbaum S.G., Rogers R.E., Xu K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 574. doi 10.1039/C6CP07215A
44. Yu H., Mazzanti C.L., Whitfield T.W., Koeppe R.E., Andersen O.S., Roux B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. N 31. P. 10847. doi 10.1021/ja103270w
45. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *J. Theor. Comput. Chem.* 2012. Vol. 11. N 2. P. 361. doi 10.1142/S0219633612500241
46. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *J. Mol. Liq.* 2012. Vol. 172. P. 102. doi 10.1016/j.molliq.2012.05.012
47. Wanprakhon S., Tongraar A., Kerdcharoen T. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 517. N 4–6. P. 171. doi 10.1016/j.cplett.2011.10.048
48. Fang C.H., Zhu F.Y., Fang Y., Zhou Y.Q., Tao S., Xu S. // *Phys. Chem. Liq.* 2013. Vol. 51. N 2. P. 218. doi 10.1080/00319104.2012.722061
49. Zhu F.Y., Fang C.H., Fang Y., Zhou Y.Q., Ge H.W., Liu H.Y. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1070. P. 80. doi 10.1016/j.molstruc.2014.04.002
50. Gallo P., Corradini D., Rovere M. // *J. Mol. Liq.* 2014. Vol. 189. P. 52. doi 10.1016/j.molliq.2013.05.023
51. Sripa P., Tongraar A., Kerdcharoen T. // *Chem. Phys.* 2016. Vol. 479. P. 72. doi 10.1016/j.chemphys.2016.09.028
52. Li F., Li S., Zhuang X., Yuan J. // *Chem. Engin. Trans.* 2017. Vol. 61. P. 769. doi 10.3303/CET1761126
53. Zhu F.Y., Fang C.H., Fang Y., Zhou Y.Q., Ge H.W., Liu H.Y. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1083. P. 471. doi 10.1016/j.molstruc.2014.10.041
54. Zhu F., Zhou H., Zhou Y., Miao J., Fang C., Fang Y., Sun P., Ge H., Liu H. // *Eur. Phys. J. D*. 2016. Vol. 70. P. 246. doi 10.1140/epjd/e2016-60529-7
55. Li F., Yuan J., Li D., Li S., Han Z. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1081. P. 38. doi 10.1016/j.molstruc.2014.09.062
56. Eiberweiser A., Nazet A., Heftner G., Buchner R. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2015. Vol. 119. N 16. P. 5270. doi 10.1021/acs.jpcc.5b01417
57. Bertagnolli H., Schultz H.E., Chieux P. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. N 1. P. 88. doi 10.1002/bbpc.19890930117
58. Siddique A.A., Dixit M.K., Tembe B.L. // *J. Mol. Liq.* 2013. Vol. 188. P. 5. doi 10.1016/j.molliq.2013.09.004
59. Pham V.T., Fulton J.L. // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. N 4. P. 044201. doi 10.1063/1.4775588
60. Pham V.-T., Fulton J.L. // *J. Solut. Chem.* 2016. Vol. 45. N 7. P. 1061. doi 10.1007/s10953-016-0487-5
61. Miao J.T., Fang C.H., Fang Y., Zhu F.Y., Liu H.Y., Zhou Y.Q., Ge H.W., Sun P.C., Zhao X.C. // *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1109. P. 67. doi 10.1016/j.molstruc.2015.12.081
62. Zhang W.Q., Fang C.H., Li W., Zhou Y.Q., Zhu F.Y., Liu H.Y. // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 1194. P. 262–270. doi 10.1016/j.molstruc.2019.01.019
63. Boda A., Ali S.M. // *J. Mol. Liq.* 2013. Vol. 179. P. 34. doi 10.1016/j.molliq.2012.12.007
64. Caralampio D.Z., Martínez J.M., Pappalardo R.R., Marcos E.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. N 42. P. 28993. doi 10.1039/C7CP05346K
65. Hydayat Y., Pranowo H.D., Trisunaryanti W. // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 298. P. 112027
66. Chowdhuri S., Chandra A. // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124. N 8. P. 084507. doi 10.1063/1.2172598
67. D'Angelo P., Persson I. // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. N 11. P. 3543. doi 10.1021/ic030310t
68. Mile V., Gereben O., Kohara S., Pusztai L. // *J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 116. N 32. P. 9758. doi 10.1021/jp301595m
69. Zhang W.Q., Fang C.H., Fang Y., Zhu F.Y., Zhou Y.Q., Liu H.Y., Li W. // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1160. P. 26. doi 10.1016/j.molstruc.2017.12.099
70. Pham V.T., Fulton J.L. // *J. Electron Spectr. Related Phenom.* 2018. Vol. 229. P. 20. doi 10.1016/j.elspec.2018.09.004
71. Roy S., Bryantsev V.S. // *J. Phys. Chem. B*. 2018. Vol. 122. N 50. P. 12067. doi 10.1021/acs.jpcc.8b08414

Structure of Near Environment of Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ Ions in Oxygen-Containing Solvents

P. R. Smirnov*

G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

**e-mail: prs@isuct.ru*

Received March 3, 2020; revised June 3, 2020; accepted June 10, 2020

The literature data on various methods of studying the structural characteristics of the near environment of alkali metal ions (except for the Li⁺ ion) in various electron-donating oxygen-containing solvents are analyzed. Coordination numbers of cations, interparticle distances, and types of ionic association are discussed. The structures of the near environment formed by cations in water and in some non-aqueous systems are compared. The number of solvent molecules and the distance from the cation to the oxygen atoms of the solvent in the first coordination sphere do not depend on the physico-chemical properties of the solvents.

Keywords: coordination number, interparticle distance, ion pair