

УДК 541.8:539:266

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 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 20 ноября 2020 г.

После доработки 20 ноября 2020 г.

Принято к печати 4 декабря 2020 г.

Обобщены и проанализированы опубликованные данные по структурным характеристикам ближнего окружения ионов металлов второй группы периодической системы элементов в различных кислородсодержащих растворителях: координационному числу катионов, межчастичным расстояниям и типам ионной ассоциации. Сопоставлены структуры формируемого катионами ближнего окружения в воде и в некоторых неводных системах. Количество молекул растворителя и расстояния от катиона до атомов кислорода в первой координационной сфере не зависят от физико-химических свойств растворителей, а определяются свойствами ионов.

Ключевые слова: координационное число, межчастичное расстояние, ионная пара

DOI: 10.31857/S0044460X21030124

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 474 |
| 2. Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} | 475 |
| 3. Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} | 476 |
| 4. Структура ближнего окружения иона Str^{2+} | 479 |
| 5. Структура ближнего окружения иона Ba^{2+} | 480 |
| 6. Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} | 481 |
| 7. Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} | 482 |
| 8. Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} | 483 |
| 9. Заключение | 484 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионы металлов второй группы периодической системы играют важную роль в различных биологических процессах. Например, ион Mg^{2+} стабилизирует трехмерную структуру рибонуклеиновой кислоты, а ион Ca^{2+} необходим для формирования

костных клеток и играет незаменимую роль при свертываемости крови, в работе мускулов и передаче нервных импульсов.

Широкое использование растворов солей металлов второй группы в народном хозяйстве определяет актуальность их всестороннего исследо-

вания. Макросвойства растворов электролитов во многом исследованы, однако при изучении микросвойств остается много открытых вопросов. Количественные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах солей металлов второй группы в первом приближении установлены [1–3]. Но в отношении структуры неводных растворов остается много неясностей. Актуально установление корреляций между структурными свойствами ионов обсуждаемых металлов в воде и в неводных растворах для того, чтобы можно было предсказывать физико-химическое поведение этих ионов в неизученных неводных системах.

В настоящем обзоре рассмотрены современные работы по водным растворам солей металлов второй группы периодической системы элементов с целью уточнения их структурных параметров в воде, а также работы по неводным системам, выявлены корреляции между структурой ближнего окружения обсуждаемых ионов в воде и в неводных растворителях. При описании структуры ближнего окружения каждого иона в воде приводятся сначала выводы обзорных статей, затем анализируются более поздние работы.

2. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Mg^{2+}

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в воде. В водных растворах без дефицита растворителя ионы Mg^{2+} координируют 6 молекул воды, располагающихся в форме октаэдра вокруг катиона на среднем расстоянии 0.209–0.215 нм [1]. Катион Mg^{2+} образует устойчивую вторую координационную сферу из 12 молекул воды, расположенных на среднем расстоянии 0.410 нм. Концентрирование растворов ведет к уменьшению числа молекул воды во второй координационной сфере вплоть до полного ее исчезновения. Формирование ионных пар происходит лишь в концентрированных растворах и зависит от химической природы анионов.

Значительное количество современных исследований проведено методом молекулярной динамики. В разбавленных растворах сульфата магния ион Mg^{2+} координирует 6 молекул воды. При увеличении концентрации количество молекул растворителя в координационной сфере катиона уменьшается до 3, и ионы образуют контактные ионные ассоциаты [4]. В системе 1 ион Mg^{2+} –499 мо-

лекул H_2O первая координационная сфера, состоящая из 6 молекул воды, находится на расстоянии 0.208 нм от катиона, а вторая, состоящая из 6 молекул растворителя, – на расстоянии 0.425 нм [5]. Координационное число иона Mg^{2+} 6 и расстояние Mg^{2+} – $O(H_2O)$ 0.211 нм подтверждены в работе [6].

Исследована зависимость гидратных чисел индивидуальных ионов, ионных пар и более значительных кластеров от концентрации в растворах хлорида магния. Координационное число иона Mg^{2+} практически не зависит от концентрации раствора в диапазоне от 0.1 до 1 моль/л и составляет 5.6–5.7 [7]. В растворах $MgCl_2$ в диапазоне концентраций от 0.5 до 3.0 моль/л координационное число катиона равно 6 с расстоянием до координированных молекул воды 0.197 нм [8]. По мнению авторов, гидратная структура мало зависит от концентрации.

С использованием теории функционала плотности подтверждена предпочтительность координационного числа 6 для координационной сферы иона Mg^{2+} [9–11]. Расчетным методом было получено координационное число катиона 5.8–5.9 в 1 М. растворах хлорида, бромиды и иодида магния, и 5.3–5.4 – в 3 М. растворах. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.20 нм, а во второй сфере – 0.420 нм [12].

Сочетанием методов нейтронографии и Монте-Карло определены параметры первой координационной сферы иона Mg^{2+} в растворах с мольными соотношениями Mg^{2+} – H_2O 1:17, 1:40 и 1:83. Она состоит из 6 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме октаэдра на расстоянии 0.210 нм [13]. Методом молекулярного моделирования найдено координационное число иона Mg^{2+} 6 с диапазоном расстояний до координируемых молекул воды 0.195–0.212 нм [14, 15]. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям в первой координационной сфере катиона. На основе разработанной многосторонней модели было найдено, что в растворах $MgCl_2$ с концентрацией меньше 3 моль/л ионы формируют сольваторазделенные ионные ассоциаты, в которые входят два иона Cl^- , с расстоянием Mg^{2+} – Cl^- 0.450 нм [16].

По расчетам методом молекулярной динамики, в водных растворах нитрата магния в concentra-

ционном интервале 0.1–4.4 моль/кг катион формирует лишь незначительное количество неконтактных ионных пар [17]. Контактные ионные пары образуются в незначительном количестве лишь в концентрированном растворе. Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии установлено, что в 1.8 М. растворе хлорида магния преобладают сольваторазделенные ионные пары [18]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не найдено. Аналогичные выводы сделаны по данным абсорбционной спектроскопии в терагерцевом диапазоне для растворов сульфата магния в концентрационном диапазоне 0.1–2.4 моль/л [19]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не обнаружено вплоть до предела растворимости $MgSO_4$, в системах существуют только гидраторазделенные ионные пары различных типов.

Таким образом, ион Mg^{2+} координирует в первой сфере 6 молекул воды на расстоянии $Mg^{2+}-OH_2$ 0.200–0.215 нм, во второй сфере – 12 молекул растворителя (в разбавленных растворах) на расстоянии 0.410–0.420 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в метаноле. Ион Mg^{2+} в метаноле координирует 6 молекул растворителя [20]. Расстояния до первой координационной сферы находятся в интервале 0.200–0.215 нм. Катион формирует вторую сферу из ~7 молекул растворителя на расстоянии $Mg^{2+}-O$ 0.400 нм. Вероятно, ассоциация солей магния в метаноле характеризуется формированием сольваторазделенных ионных пар.

Следовательно, ион магния в воде и в метаноле образует одноподобные первые координационные сферы, а также формирует вторую сферу координации. Так как образование ионных пар зафиксировано в концентрированных водных растворах и в разбавленных метанольных растворах солей магния, можно отметить увеличение степени ионной ассоциации в спирте по сравнению с водой.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в этаноле. По данным исследования, проведенного методом ЯМР 1H , ион Mg^{2+} координирует в этаноле 6 молекул растворителя [21]. Методом молекулярной динамики установлено, что количество

контактных и сольваторазделенных ионных пар между ионами Mg^{2+} и Cl^- в смеси этанола и воды возрастает с увеличением мольной доли этанола [22].

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в ДМСО. Методом РСА исследован 0.778 М. раствор перхлората магния в ДМСО [23]. Катион координирует 6 молекул растворителя с расстоянием $Mg^{2+}-O$ 0.207 нм. Координационное число 6 подтверждено и на основании исследований кажущихся мольных объемов в растворах перхлората магния в ДМСО [24]. Из полученных результатов следует вывод о сходстве структурных параметров первой координационной сферы иона Mg^{2+} в воде и в ДМСО.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в формамиде. По данным спектроскопии КРС, в растворе перхлората магния в формамиде катион координирует 6 молекул растворителя через атомы кислорода [25]. Количественный анализ показал формирование комплексов $[Mg(HCONH_2)_6] \cdot (ClO_4)_2$, в которых перхлорат-ионы входят во вторую координационную сферу катиона.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности в растворах магниевой соли в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде установлено сольватное число иона Mg^{2+} 6 [26].

Таким образом, во всех рассмотренных системах параметры первой координационной сферы иона Mg^{2+} одинаковы: координационное число 6, среднее расстояние до атомов кислорода координируемых молекул растворителя $Mg^{2+}-O$ 0.210 нм.

3. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Ca^{2+}

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в воде. В водных растворах кальциевых солей без дефицита растворителя ион Ca^{2+} координирует 7–8 молекул воды, находящихся на среднем расстоянии 0.242–0.246 нм [2]. Вторая координационная сфера из 18 молекул воды формируется на расстоянии 0.425–0.435 нм. В концентрированных растворах происходит уменьшение количества молекул воды во второй координационной сфере

катиона вплоть до полного ее исчезновения. При высоких концентрациях вероятно уменьшение координационного числа иона кальция. В растворах возможна ионная ассоциация с образованием как контактных, так и сольваторазделенных ионных пар, степень и вид которой зависят от концентрации и от химической природы противоиона.

По данным спектроскопии КРС, в растворах перхлората, хлорида и бромиды кальция в широком диапазоне концентраций (от 0.1 до 6 моль/л) ближнее окружение катиона Ca^{2+} состоит из 6 молекул воды [27]. На основании методов ЯМР, молекулярной динамики и квантово-химических расчетов доказывалось, что ближнее окружение иона Ca^{2+} в водных растворах состоит из двух координационных сфер, в первой из которых находятся 6 молекул воды, а во второй – 12 [28]. По данным нейтронографии, первая координационная сфера иона Ca^{2+} в растворах с мольными соотношениями Ca^{2+} – H_2O 1:17, 1:40 и 1:83 состоит из 8 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме искаженного куба на расстоянии 0.246 нм [13]; в 2.0 М. растворе хлорида кальция ион Ca^{2+} координирует 7.1 молекулы воды на расстоянии 0.244 нм [29].

Методом EXAFS спектроскопии растворов нитрата кальция получено координационное число иона Ca^{2+} 7.7 ± 1.2 , а расстояние Ca^{2+} – O 0.243 ± 0.002 нм [30], в 1 М. растворах CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при pH 2 ионы Ca^{2+} координируют по 8 молекул воды с расстоянием Ca^{2+} – OH_2 0.242 нм [31]. При увеличении pH до 6 происходит редуцирование координационного числа катиона до 6 и уменьшение расстояния r Ca^{2+} – OH_2 до 0.232 нм, с возрастанием концентрации от 0.5 до 10 моль/л (пересыщенный раствор) координационное число иона Ca^{2+} уменьшается с 9 (r 0.239 нм) до 3 (r 0.223 нм). Еще 3 молекулы воды находятся на расстоянии 0.241 нм [32]. В 0.5 М. растворе хлорида кальция обнаружена лишь одна сфера координации катиона с координационным числом 8 и кубической геометрией расположения молекул растворителя [33].

По данным расчетов методом молекулярной динамики, среднее координационное число иона Ca^{2+} принимает значения 6 [34, 35], 6.67 ± 2.24 [36], 6.4–6.7 [7], 7.6–7.8 [37], 7.8 [8], а расстояния Ca^{2+} – O до координируемых молекул воды – 0.233

[8], 0.238 [35], 0.243 [34], 0.251 ± 0.007 нм [36]. Результаты расчетов методом молекулярной динамики значительно зависят от тех или иных поправок, используемых величин и подходов [38]. Координационное число иона Ca^{2+} в 4 м. растворе CaCl_2 ~6, расстояние до молекул воды – 0.235 нм.

По данным расчетов, основанных на использовании теории функционала плотности, координационное число Ca^{2+} изменяется в диапазоне от 6 до 8 и может зависеть как от концентрации, так и от температуры [9]; оно принимает значение 7.24 при расстоянии до молекул воды в первой координационной сфере 0.253 нм [10]. Расчетным методом получено координационное число иона Ca^{2+} 7.8–7.9 в 1 М. растворах хлорида, бромиды и иодида кальция и 6.9–7.5 – в 3 М. растворах этих солей [12]. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.24 нм, а во второй – 0.460 нм. В 0.3 М. растворе CaCl_2 координационное число иона Ca^{2+} 7.88 [39]. Путем комбинирования расчетных методов найдено, что на расстоянии Ca^{2+} – OH_2 0.240 нм расположены 6 молекул воды, а седьмая немного выходит из первой координационной сферы [40]. По данным метода молекулярного моделирования, координационное число иона Ca^{2+} 8, диапазон расстояний до координируемых молекул воды 0.242–0.252 нм [14, 15]. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям первой координационной сферы катиона.

Во второй координационной сфере могут находиться 8 [41] или 16.53 ± 0.81 [36] молекул воды с расстояниями Ca^{2+} – O 0.448 [27], 0.458 [41], 0.465 ± 0.025 [36] и 0.473 нм [29].

На основе разработанной многосторонней модели было определено, что в растворах CaCl_2 с концентрацией менее 3 моль/л ионы формируют сольваторазделенные ионные ассоциаты, в которые входят два иона Cl^- , с расстоянием Ca^{2+} – Cl^- 0.500 нм [16]. Методом спектроскопии КРС найдено, что в 0.1–6 М. растворах перхлората, хлорида и бромиды кальция контактные ионные пары не образуются [27]. Лишь в более концентрированном растворе CaCl_2 образуются контактные ионные пары $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$. По данным EXAFS спектроскопии и PCA, в 6 м. растворе CaCl_2 количество взаимодействий в контактной ионной паре 0.26 с расстоянием Ca^{2+} – Cl^- 0.271 нм, в то время как ана-

логичное количество взаимодействий в неконтактных ионных парах 3.4 на расстоянии 0.498 нм [41]. Методом молекулярной динамики установлено, что в 0.1–4.4 м. водных растворах нитрата кальция доля контактных ионных пар возрастает с увеличением концентрации от 0.01 до 0.31 [17].

По данным спектроскопии КРС, при мольных соотношениях более 16.3 (первый концентрационный диапазон) в структуре растворов преобладают сольваторазделенные ионные пары. Два гидратированных иона Ca^{2+} объединяются одним нитрат-ионом, образуя ассоциат неконтактная ионная пара–неконтактная ионная пара. В диапазоне мольных соотношений 8.4–16.3 (второй концентрационный диапазон) преобладают контактные ионные пары. Два гидратированных иона Ca^{2+} объединяются одним нитрат-ионом в моно- или бидентатной координации, образуя ассоциат контактная ионная пара–контактная ионная пара. При более высоких концентрациях возникают комплексные структуры [42].

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии установлено, что в растворах хлорида кальция с концентрацией до 1.8 моль/л преобладают сольваторазделенные ионные пары [18]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не найдено. По данным нейтронографии, в 2.0 М. растворе хлорида кальция образуются контактные ионные пары с расстоянием $\text{Ca}^{2+}\text{--Cl}^-$ 0.306 нм и сольваторазделенные ионные пары с расстоянием 0.510 нм [29]. В исследовании, выполненном методом молекулярной динамики, утверждается, что анионы Cl^- и SO_4^{2-} оказывают влияние на первую координационную сферу катионов, даже если они находятся во второй сфере [43]. По мнению авторов, эти анионы стабилизируют 7-координированные комплексы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7$. Тем же методом показано, что в контактной ионной паре $\text{Ca}^{2+}\text{--Cl}^-$ координационное число иона Ca^{2+} 5 или 6. Диссоциация протекает в 2 степени. Сначала одна или две молекулы воды входят в координационную сферу катиона, увеличивая его координационное число до 7 при постоянстве расстояния между ионами. Затем происходит диссоциация ионной пары при фиксированном координационном числе [44].

Таким образом, в водных растворах кальциевых солей ион Ca^{2+} координирует в первой сфе-

ре 6–8 молекул воды с расстояниями $\text{Ca}^{2+}\text{--OH}_2$ 0.235–0.246 нм, во второй сфере в разбавленных растворах – до 18 молекул воды на расстоянии 0.450–0.470 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в метаноле. В растворах средних концентраций кальциевых солей в метаноле ион Ca^{2+} формирует координационную сферу, включающую от 6 до 8 молекул растворителя [20]. Расстояния $\text{Ca}^{2+}\text{--O}$ лежат в интервале 0.239–0.241 нм. Во второй сфере находятся 7–11.5 молекул метанола на расстоянии 0.455–0.487 нм. Ионы Ca^{2+} и Cl^- в метанольных растворах образуют как контактные, так и сольваторазделенные ионные пары, что, вероятно, зависит от концентрации растворов.

Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворе 3.7 молекулы спирта находятся на расстоянии 0.229 нм, а 3.4 молекулы – на расстоянии 0.245 нм [32]. При увеличении концентрации до 3.0 моль/л количество ближайших молекул растворителя уменьшается до 2.5, формируются контактные ионные пары. Различие в структуре сольватных оболочек катиона в воде и в метаноле объясняется различной полярностью и размерами молекул. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворе хлорида кальция в метаноле ион Ca^{2+} координирует 8 молекул спирта, формирующих кубическую геометрию координационной оболочки [33]. Такая же конфигурация координационной сферы катиона установлена и в водной среде [33].

Сравнивая формирование структур катионом Ca^{2+} , можно заключить, что параметры первой координационной сферы в воде и в метаноле одинаковы, а вторая координационная сфера иона кальция в метаноле включает меньшее количество молекул растворителя, и расположена на более дальнем расстоянии от катиона.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в этаноле. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследован 0.5 М. раствор хлорида кальция в этаноле [33] (концентрация выбрана таким образом, чтобы избежать образования ионных пар), в котором координационное число иона Ca^{2+} 8 при кубической форме расположения молекул растворителя вокруг катиона.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в ДМСО. По данным РСА, в 0.970 М. растворе перхлората кальция в ДМСО катион координируют 6 молекул растворителя с расстоянием $\text{Ca}^{2+}\text{--O}$ 0.236 нм [23]. По расчету методом молекулярной динамики, в растворе хлорида кальция в ДМСО координационное число иона Ca^{2+} 8, молекулы ДМСО расположены в виде искаженной квадратной антипризмы [45]. В 0.07 М. растворе зафиксировано образование сольваторазделенных ионных пар, в 0.27 М. растворе формируются контактные ионные пары $[\text{CaCl}]^+$. Аналогия в формировании первой координационной сферы в воде и ДМСО очевидна.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в формамиде. Методом ИК спектроскопии установлено, что в 1–4 М. растворах перхлората кальция в формамиде катион Ca^{2+} формирует комплексы, включающие 7 или 8 молекул растворителя [46].

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методом спектроскопии КРС и по расчетам с использованием теории функционала плотности в растворах солей кальция в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде установлено сольватное число иона Ca^{2+} 7 [26].

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в N,N-диметилпропанамиде. По данным спектроскопии КРС, в N,N-диметилпропанамиде сольватное число иона Ca^{2+} 6 [47]. По мнению авторов, большее количество молекул растворителя не может разместиться в координационной сфере катиона из-за пространственных ограничений.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в поливиниловом спирте. Методами молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии исследованы растворы CaCl_2 в поливиниловом спирте с мольными соотношениями 1:17, 1:25 и 1:50 [48]. В ближнее окружение катиона входят ~7.1 атомов кислорода гидроксильных групп молекул растворителя с расстояниями $\text{Ca}^{2+}\text{--O}$ 0.235 (метод молекулярной динамики), 0.239 нм (EXAFS). Эти 7 атомов кислорода принадлежат трем разным цепям молекул поливинилового спирта. Отмечается отсутствие ионных пар и независимость ближнего окружения катиона от концентрации раствора.

Сравнивая формирование структур катионом Ca^{2+} в воде и в органических растворителях, мож-

но отметить сходство параметров первой координационной сферы во всех растворителях.

4. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Sr^{2+}

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в воде. В водных растворах солей стронция без дефицита растворителя ион Sr^{2+} координирует в первой координационной сфере 8 молекул воды, находящихся на расстоянии 0.260–0.265 нм [3]. Вторая координационная сфера находится на расстоянии 0.491–0.496 нм, количество молекул воды в ней колеблется от 18 до 22. Существует хорошо выраженная тенденция к образованию ионных пар различного типа.

По данным расчетов, основанных на использовании теории функционала плотности, координационное число иона Sr^{2+} 7.81, а расстояние до молекул воды в первой координационной сфере 0.268 нм [10]. Расчетным методом было получено координационное число катиона 7.9–8.0 в 1 М. растворах хлорида, бромиды и иодида стронция и 7.3–7.9 – в 3 М. растворах этих солей. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.25 нм, а во второй сфере – 0.470 нм [12]. По результатам квантово-химическим расчетов, координационное число иона стронция однозначно равно 8, расстояние до координируемых в первой сфере молекул воды 0.259 нм. По данным расчетов методом молекулярной динамики, координационное число иона Sr^{2+} находится в интервале 8.2–8.3, а расстояния $\text{Sr}^{2+}\text{--O}$ в первой сфере – 0.255–0.258 нм в зависимости от используемых моделей воды. Во второй координационной сфере располагаются 19–23 молекул воды на расстоянии 0.562–0.595 нм от катиона [49]. По данным расчетов, в 0.3 М. водном растворе SrCl_2 координационное число Sr^{2+} 8.59 [39].

Методами XANES спектроскопии и молекулярной динамики установлено, что первая координационная сфера иона Sr^{2+} состоит из 8 молекул воды и находится на расстоянии 0.260 нм [50]. Такой результат хорошо согласуется с другим выполненным методом молекулярной динамики расчетом, в котором в первой координационной сфере катиона также установлено 8 молекул воды на расстоянии 0.263 нм [51]. Методом молекулярной динамики исследовано формирование ионных пар

в водных растворах нитрата стронция в интервале концентраций 0.1–3.3 моль/кг [17]. С увеличением концентрации доля контактных ионных пар возрастает от 0.02 до 0.42.

По результатам квантово-химических расчетов кластера $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_{1-25}]^{2+}$, первая координационная сфера катиона, находящаяся на расстоянии 0.258 нм, состоит из 8 молекул воды, а вторая сфера, количество молекул воды в которой изменяется от 1 до 9, расположена на расстоянии 0.44–0.46 нм [52].

Таким образом, ион Sr^{2+} координирует в первой сфере 8 молекул воды на расстоянии $\text{Sr}^{2+}-\text{OH}_2$ 0.255–0.265 нм. Во второй сфере в разбавленных растворах может находиться до 22 молекул растворителя. Расстояния от катиона до молекул растворителя во второй сфере $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ изменяются от 0.440 до 0.595 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в метаноле. В 0.1 М. метанольном растворе трифторметансульфоната стронция методом EXAFS спектроскопии получено расстояние $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.261 нм, а количество взаимодействий – в среднем 7.2 [53]. Методом Монте-Карло для системы 1 ион Sr^{2+} –260 молекул метанола положение первого пика найдено на расстоянии 0.26 нм, а координационное число – 8 [54].

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в ДМСО. Методами EXAFS спектроскопии и PCA изучен 1.3 М. раствор трифторметансульфонатов стронция в ДМСО [55], сольватное число иона Sr^{2+} 6 с расстоянием $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.254 нм. По данным XAFS спектроскопии, в 0.15 М. растворе трифторметансульфоната стронция в ДМСО ион Sr^{2+} координирует 7 молекул растворителя с расстоянием $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.254 нм [56].

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности установлено, что в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде сольватное число иона Sr^{2+} 8 [26]. По данным XAFS спектроскопии, ион Sr^{2+} в 0.15 М. растворе трифторметансульфоната стронция в N,N-диметилформамиде координиру-

ет 6.9 молекул растворителя с расстоянием $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.256 нм [56]. Сочетанием методов PCA и EXAFS спектроскопии получено, что катион Sr^{2+} координирует 6.8 молекул N,N-диметилформамида с расстоянием $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.251 нм и 6.7 молекул N,N-диметилацетамида на том же расстоянии [57].

Следовательно, в вышеперечисленных неводных растворах ион Sr^{2+} координирует 6–7 молекул растворителя с расстоянием $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ 0.250–0.260 нм; количество координируемых в первой сфере молекул растворителя несколько меньше, чем в воде, а расстояния $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ во всех системах практически одинаковы.

5. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Ba^{2+}

Структура ближнего окружения иона Ba^{2+} в воде. Первая координационная сфера иона Ba^{2+} включает 9 молекул воды, находящихся на расстоянии 0.280–0.286 нм от катиона [3]. В растворах без дефицита растворителя ион Ba^{2+} на расстоянии 0.500 нм формирует вторую координационную сферу, состоящую из 24 молекул воды. В водных растворах солей бария катион образует ионные ассоциаты различного типа.

По результатам расчетов, в 1 М. растворах хлорида, бромиды и иодида бария координационное число иона Ba^{2+} 8.3–8.4, а в 3 М. растворах этих солей – 7.7–8.2. Расстояния до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.26 нм, а во второй сфере – 0.480 нм [12].

Методом молекулярной динамики установлено, что в системе 1 ион Ba^{2+} –64 молекулы воды катион координирует 8 молекул растворителя на расстоянии 0.280 нм [58]. Сочетанием расчетных методов и EXAFS спектроскопии установлено, что ион Ba^{2+} в водном растворе формирует преимущественно гидратный комплекс, состоящий из 8 молекул воды, расположенных вокруг него в виде двухшапочной тригональной призмы с расстояниями $\text{Ba}^{2+}-\text{O}$ 0.285 нм. Он легко может переходить в 9-координированный комплекс с расположением молекул в виде трехшапочной тригональной призмы. Координационная сфера размыта и подвижна [59].

Таким образом, ион Ba^{2+} координирует в первой сфере 8–9 молекул воды на расстоянии $\text{Ba}^{2+}-$

ОН₂ 0.280–0.286 нм, во второй сфере – до 24 молекул растворителя (в разбавленных растворах) на среднем расстоянии 0.480–0.500 нм. Для водных растворов солей бария характерна ионная ассоциация.

Структура ближнего окружения иона Ва²⁺ в метаноле. Методом Монте-Карло для системы 1 ион Ва²⁺–260 молекул метанола положение первого пика определено на расстоянии 0.28 нм, а координационное число – 9 [54].

Структура ближнего окружения иона Ва²⁺ в ДМСО. Методами EXAFS спектроскопии и PCA найдено, что в 1.3 М. растворе трифторметансульфоната бария в ДМСО сольватное число иона Ва²⁺ 6, а расстояние Ва²⁺–О – 0.276 нм [55].

Структура ближнего окружения иона Ва²⁺ в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Сочетанием методов PCA и EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.7 М. растворах трифторметансульфоната бария в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде катион координирует 7.8 молекулы N,N-диметилформамида с расстоянием Ва²⁺–О 0.274 нм и 7.3 молекулы N,N-диметилацетамида с расстоянием Ва²⁺–О 0.271 нм [57]. Несмотря на ограниченность информации, можно предположить сходство в структурных параметрах первой координационной сферы иона Ва²⁺ в воде и в неводных растворителях.

6. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Zn²⁺

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в воде. Ион Zn²⁺ в разбавленных растворах и в растворах средних концентраций формирует устойчивую первую координационную сферу из 6 молекул воды, образующих вокруг катиона форму октаэдра на среднем расстоянии 0.208–0.215 нм, и вторую сферу из 12 молекул воды на расстоянии 0.420 нм от катиона. Ионная ассоциация в растворах солей цинка зависит от концентрации растворов и от природы противоиона [60].

Сочетание методов EXAFS спектроскопии и молекулярной динамики подтвердило координацию ионом Zn²⁺ 6 молекул воды в первой сфере на расстоянии 0.208 нм [61]. Еще одно подтверждение координационного числа 6 для иона Zn²⁺ находим в теоретических работах, выполненных

методом молекулярной динамики [62, 63]. Тем же методом установлено, что в системе 306 ионов Zn²⁺–612 ионов Cl[–]–5670 молекул воды ионы образуют устойчивые контактные ионные пары, причем при образовании контактной ионной пары геометрия первой координационной сферы изменяется от октаэдрической до тетраэдрической [64]. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры Zn²⁺(H₂O)₇ [65], в которых катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии Zn²⁺–ОН₂ 0.212 нм.

Таким образом, ион Zn²⁺ координирует в первой сфере 6 молекул воды на расстоянии Zn²⁺–ОН₂ 0.208–0.215 нм, во второй сфере – 12 молекул воды (в разбавленных растворах) на среднем расстоянии 0.420 нм. В растворах возникает ионная ассоциация.

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в метаноле. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что ион Zn²⁺ координирует в метанольном растворе 6 молекул воды на расстоянии 0.208 нм [66]. Методами квантовой механики, молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии найдено, что первая координационная сфера иона Zn²⁺ состоит из 6 молекул растворителя на расстоянии 0.204 нм [67]. Отмечается сходство характеристик первых координационных сфер катиона в метаноле и в воде. Вторая координационная сфера катиона находится на среднем расстоянии 0.394 нм и состоит из 6 молекул метанола. Вдвое меньшее количество молекул метанола во второй сфере по сравнению с числом молекул воды вызвано, по мнению авторов, заменой атома водорода метильной группой и возможностью образовывать молекулой метанола в первой сфере только одну водородную связь с молекулами второй сферы. Отмечается также большая структурированность первой координационной сферы в метаноле. Большой мольный объем молекулы метанола и, следовательно, меньшая плотность атомов кислорода в объеме спирта по сравнению с водой ведет к большей структурированности координационной сферы катионов, чем в объеме растворителя. Количественный анализ спектра XANES подтвердил, что структура второй координационной сферы определяется взаимодействиями растворитель–растворитель и, следовательно, различия в ее формировании обусловлены особенностями структур

воды и метилового спирта [68]. Расчет методом молекулярной динамики показал, что вторая координационная сфера катиона более упорядочена и структурирована, чем масса растворителя [69].

Сравнивая структуры сольватных комплексов катиона цинка в воде и в метаноле, можно подчеркнуть сходство в формировании первой координационной сферы и различие в образовании второй сферы.

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в ДМСО. Методом УФ спектроскопии установлено, что в отсутствие координирующих анионов ионы двухвалентных переходных металлов находятся в ДМСО в виде сольватоккомплексов ML_6^{2+} , где L – молекулы растворителя [70]. По данным РСА, в пересыщенном растворе перхлората цинка в ДМСО (*c* 0.7 моль/л) катион координирует 6 молекул растворителя с расстоянием $Zn^{2+}-O$ 0.213 нм [71]. Методом EXAFS спектроскопии найдено, что первая координационная сфера катиона представляет собой октаэдр с расстоянием до атомов кислорода молекул ДМСО 0.208 нм [66]. Тем же методом установлено, что в 0.1 М. растворе $Zn(CF_3SO_3)_2$ в ДМСО катион координирует 6 молекул растворителя, образующих форму октаэдра с расстояниями $Zn^{2+}-O$ 0.210 нм [72].

Таким образом, ион Zn^{2+} образует в воде и в ДМСО аналогичные первые координационные сферы с одинаковыми расстояниями до атомов кислорода молекул растворителя.

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в N,N-диметилформамиде, N-метилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворах тетрафторбората цинка в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде ион Zn^{2+} координирует 5.8 молекулы N,N-диметилформамида с расстоянием $Zn^{2+}-O$ 0.208 нм и 4.6 молекулы N,N-диметилацетида с расстоянием $Zn^{2+}-O$ 0.199 нм [73]. По данным спектроскопии КРС, сольватное число иона Zn^{2+} в N,N-диметилформамиде 5.8 ± 0.3 , а в N,N-диметилацетамиде 4.5 ± 0.1 [74].

Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности в N,N-диметилформамиде и N-метилформамиде для иона Zn^{2+} получено сольватное число 6 [75], в то время как в N,N-диметилацетамиде – 4.6 [26].

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в N,N-диметилпропанамиде. По данным спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности, в N,N-диметилпропанамиде сольватное число иона Zn^{2+} 4, т. е. 6 молекул растворителя не могут располагаться в первой сфере из-за их большого размера [76]. В растворах $Zn(ClO_4)_2$ в N,N-диметилпропанамиде вплоть до 1.5 моляльной концентрации не зафиксировано формирования ионных пар между ионами Zn^{2+} и ClO_4^- .

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в 1,1,3,3-тетраметилмочевине. По данным EXAFS спектроскопии, в 0.5 м. растворе $Zn(CF_3SO_3)_2$ в 1,1,3,3-тетраметилмочевине ион Zn^{2+} координирует 4 молекулы растворителя, расположенных вокруг него в форме тетраэдра с расстояниями $Zn^{2+}-O$ 0.195 нм [77]. Уменьшение координационного числа катиона в 1,1,3,3-тетраметилмочевине по сравнению с раствором в воде объясняется объемным фактором молекул растворителя. Расстояние $Zn^{2+}-O$ короче, чем в воде.

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в гексаметилфосфорамиде. Методом EXAFS спектроскопии исследован разбавленный раствор перхлората цинка в гексаметилфосфорамиде. Ион Zn^{2+} координирует 4 молекулы растворителя с расстоянием $Zn^{2+}-O$ 0.193 нм [78]. Небольшая величина сольватного числа, вероятно, обусловлена объемистыми молекулами растворителя.

7. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Cd^{2+}

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в воде. Ион Cd^{2+} в разбавленных растворах и в растворах средних концентраций формирует первую координационную сферу из 6 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме октаэдра на среднем расстоянии 0.225–0.230 нм; вторая сфера состоит из ~12 молекул воды на расстоянии 0.420 нм от катиона. Ионная ассоциация в растворах солей кадмия зависит от концентрации и физико-химической природы противоионов [60]. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $Cd^{2+}(H_2O)_7$ [65]. Катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии $Cd^{2+}-OH_2$ 0.234 нм.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в ДМСО. По данным РСА, ион Cd^{2+} в ДМСО образует октаэдрические гексасольваты, расстояние $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$ 0.229 нм [79]. Методами РСА и EXAFS спектроскопии исследованы 0.685 М. растворы перхлората кадмия в ДМСО [80]. Расстояния $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$, полученные разными методами, несколько различаются: 0.230 (РСА) и 0.227 нм (EXAFS). По мнению авторов, это свидетельствует о том, что в системе присутствуют как гекса- так и гептакоординированные катионы, что объясняет разброс значений.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в N,N-диметилформамиде. Структура сольватированного иона Cd^{2+} в N,N-диметилформамиде была исследована методом РСА [81]. Катион образует октаэдрические гексасольваты с молекулами растворителя с расстоянием $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$ 0.229 нм. Сольватный комплекс имеет сходство с сольватами Cd^{2+} в воде и в ДМСО.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в N,N'-диметилпропиленмочевине (1,3-диметилтетрагидропиримидин-2-оне). Сочетанием методов РСА и EXAFS спектроскопии исследованы 0.30 М. растворы трифторметансульфоната кадмия в N,N'-диметилпропиленмочевине [80]. Катион координирует 6 молекул растворителя с расстоянием $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$ 0.226 нм. Седьмая молекула растворителя из-за больших пространственных размеров не может проникнуть в координационную сферу катиона.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в 1,1,3,3-тетраметилмочевине. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.85 м. растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в 1,1,3,3-тетраметилмочевине ион Cd^{2+} координирует 6 молекул растворителя, расположенных вокруг него в форме октаэдра с расстояниями $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$ 0.228 нм [77]. Координационное число катиона в 1,1,3,3-тетраметилмочевине и расстояние $\text{Co}^{2+}-\text{O}$ аналогичны характеристикам в воде.

8. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Hg^{2+}

Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} в воде. Ранее было выдвинуто предположение, что поведение иона Hg^{2+} в водных растворах аналогично ионам цинка и кадмия, имеющих в водных

растворах координационные числа 6 [60]. Однако в ряде исследований найдено координационное число 7 для иона Hg^{2+} в воде, расстояния $\text{Hg}^{2+}-\text{O}$ 0.240 нм.

Методом молекулярной динамики для системы 1 ион Hg^{2+} -499 молекул воды установлено, что в первой сфере катиона находятся 6 молекул воды, расположенных на расстоянии 0.240 нм, а во второй сфере ~14 молекул растворителя на расстоянии 0.460 нм [82]. Семи-координированные комплексы могут возникать кратковременно. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $\text{Hg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ [65]. Катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии $\text{Hg}^{2+}-\text{OH}_2$ 0.241 нм.

Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} в метаноле. Сочетанием методов EXAFS спектроскопии и молекулярной динамики установлено, что ион Hg^{2+} образует в метаноле устойчивый комплекс с семью молекулами растворителя, расположенными вокруг катиона в виде искаженной пентагональной бипирамиды [83] на среднем расстоянии $\text{Hg}^{2+}-\text{O}$ 0.228 нм. При таком расположении молекулы метанола не находятся в экваториальном положении, а располагаются сверху и снизу от плоскости, образуя вокруг иона корону. По мнению авторов, различие в расположении молекул воды и метанола связано со стерическим барьером, создаваемым молекулами спирта. Предполагается, что координационное число иона Hg^{2+} 7 – своеобразная характеристика этого иона для всех растворителей.

Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} в ДМСО. По данным РСА, ион Hg^{2+} координирует в 0.93 М. растворе перхлората ртути(II) в ДМСО 6 молекул растворителя, расположенных вокруг него в виде правильного октаэдра [79] со средним расстоянием $\text{Hg}^{2+}-\text{O}$ 0.240 нм. Методом ЯМР для иона Hg^{2+} в 0.1 и 0.3 М. растворах ртути в ДМСО подтверждено координационное число 6 [84]. Сочетанием методов РСА и EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.911 М. (РСА) и 0.5 М. (EXAFS) растворах ион Hg^{2+} координирует 6 молекул ДМСО на среднем расстоянии $\text{Hg}^{2+}-\text{O}$ 0.238 нм [85] при широком разбросе расстояний и несимметричном расположении молекул.

Таким образом, для иона Hg^{2+} также справедливо предположение о сходстве структурных па-

раметров первой координационной сферы в воде и в неводных растворителях.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно утверждать, что структура первой координационной сферы ионов второй группы периодической системы элементов имеет сходство во всех кислородсодержащих растворителях с небольшими по объему молекулами. Объемный фактор крупных молекул препятствует им занимать все вакантные места в ближнем окружении ионов и приводит к уменьшению сольватного числа. Иными словами, количество молекул растворителя и расстояния от катиона до их атомов кислорода в первой координационной сфере не зависят от физико-химических свойств растворителей с небольшими молекулами, а определяются свойствами ионов. Известные параметры координации иона Sr^{2+} не соответствует этому утверждению, возможно, из-за недостаточного количества информации о его поведении в неводных растворах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 9. С. 1409; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 9. P. 1643. doi 10.1134/S1070363208090016
- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1242; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 8. P. 1600. doi 10.1134/S1070363209080027
- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 182; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 2. P. 282. doi 10.1134/S1070363209080027
- Balasubramanian G., Murad S., Kappiyoor R., Puri I.K. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 508. N 1–3. P. 38. doi 10.1016/j.cplett.2011.04.010
- Bhattacharjee A., Pribil A.B., Randolph B.R., Rode B.M., Hofer T.S. // Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 536. P. 39. doi 10.1016/j.cplett.2012.03.049
- Riahi S., Roux B., Rowley C.N. // Canad. J. Chem. 2013. Vol. 91. N 7. P. 552. doi 10.1139/cjc-2012-0515
- Chen H., Ruckenstein E. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 39. P. 12671. doi 10.1021/acs.jpcc.5b06837
- Liu C., Min F., Liu L., Chen J. // Chem. Phys. Lett. 2019. Vol. 727. P. 31. doi 10.1016/j.cplett.2019.04.045
- Bai G., Yi H-B., Li H-J., Xu J-J. // Mol. Phys. 2013. Vol. 111. N 4. P. 553. doi 10.1080/00268976.2012.737035
- Tazi S., Molina J.J., Rotenberg B., Turq P., Vuilleumier R., Salanne M. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 114507. doi 10.1063/1.3692965
- Neela Y.I., Mahadevi A.S., Sastry G.N. // Struct. Chem. 2013. Vol. 24. N 2. P. 637. doi 10.1007/s11224-012-0113-0
- Deublein S., Reiser S., Vrabec J., Hasse H. // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. N 18. P. 5448. doi 10.1021/jp3013514
- Bruni F., Imberti S., Mancinelli R., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. N 6. P. 064520. doi 10.1063/1.3684633
- Teychené J., Roux-de Balmann H., Maron L., Galier S. // ACS Cent. Sci. 2018. Vol. 4. N 11. P. 1531. doi 10.1021/acscentsci.8b00610
- Teychene J., Roux-de Balmann H., Maron L., Galier S. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 294. P. 111394. doi 10.1016/j.molliq.2019.111394
- Saxena A., García A.E. // J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 119. N 1. P. 219. doi 10.1021/jp507008x
- Yadav S., Chandra A. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. N 24. P. 244503. doi 10.1063/1.4996273
- Friesen S., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. (B). 2019. Vol. 123. N 4. P. 891. doi 10.1021/acs.jpcc.8b11131
- Sebastiani F., Verde A.V., Heyden M., Schwaab G., Havenith M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 12140. doi 10.1039/C9CP06845G
- Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1761; Smirnov P.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 83. N. 11. P. 1967. doi 10.1134/S1070363213110017
- Alger T.D. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 9. P. 2220. doi 10.1021/ja01037a006
- Chatterjee A., Dixit M.K., Tembe B.L. // J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 117. N 36. P. 8703. doi 10.1021/jp4031706
- Ullstrom A., Warminska D., Persson I. // J. Coord. Chem. 2005. Vol. 58. N 7. P. 611. doi 10.1080/00958970500039181
- Bobicz D., Grzybowski W. // J. Solut. Chem. 2002. Vol. 31. N 3. P. 223.
- Da Silva E.F., Alves W.A. // Vibr. Spectrosc. 2012. Vol. 62. P. 264. doi 10.1016/j.vibspec.2012.05.011
- Asada M., Fujimori T., Fujii K., Kanzaki R., Umehayashi Y., Ishiguro S. // J. Raman Spectrosc. 2007. Vol. 38. N 4. P. 417. doi 10.1002/jrs.1662
- Rudolph W.W., Irmer G. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 11. P. 3919. doi 10.1039/c2dt31718d
- Chizhik V.I., Egorov A.V., Pavlova M.S., Egorova M.I., Donets A.V. // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 224. P. 730. doi 10.1016/j.molliq.2016.10.035

29. Yamaguchi T., Nishino M., Yoshida K., Takumi M., Nagata K., Hattori T. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. N 8. P. 1170. doi 10.1002/ejic.201900016
30. Ohkubo T., Kusudo T., Kuroda Y. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2016. Vol. 28. N 46. P. 464003. doi 10.1088/0953-8984/28/46/464003
31. Noval A.M., Nishio D., Kuruma T., Hayakawa S. // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1161. P. 512. doi 10.1016/j.molstruc.2018.02.075
32. Ren G., Ha Y., Liu Y.-S., Feng X., Zhang N., Yu P., Zhang L., Yang W., Feng J., Guo J., Liu X. // *J. Phys. Chem. (B).* 2020. Vol. 124. N 16. P. 3408. doi 10.1021/acs.jpcc.0c02437
33. Saisopa T., Klaiphet K., Songsiriritthigul P., Pokapanich W., Tangsukworakhun S., Songsiriritthigul C., Saiyasombat C., Rattanachai Y., Yuzawa H., Kosugi N., Ceolin D. // *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* 2020. Vol. 244. P. 146984. doi 10.1016/j.elspec.2020.146984
34. Adeagbo W.A., Doltsinis N.L., Burchard M., Maresch W.V., Fockenberg T. // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137. N 12. P. 124502. doi 10.1063/1.4754129
35. Zhou L., Xu J., Xu L., Wu X. // *J. Chem. Phys.* 2019. Vol. 150. N 12. P. 124505. doi 10.1063/1.5086939
36. Bogatko S., Cauët E., Bylaska E., Schenter G., Fulton J., Weare J. // *Chemistry.* 2013. Vol. 19. N 9. P. 3047. doi 10.1002/chem.201202821
37. 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
38. Kohagen M., Mason P.E., Jungwirth P. // *J. Phys. Chem. (B).* 2014. Vol. 118. N 28. P. 7902. doi 10.1021/jp5005693
39. Hartkamp R., Coasne B. // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141. N 12. P. 124508. doi 10.1063/1.4896380
40. Sáenz-Tavera I.C., Rosas-García V.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. p. 5744. doi 10.1039/C8CP06353B
41. Pham V.T., Fulton J.L. // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. N 4. P. 044201. doi 10.1063/1.4775588
42. Zhu F., Zhou H., Wang X., Zhou Y., Liu H., Fang C., Fang Y. // *J. Raman Spectrosc.* 2018. Vol. 49. N 5. P. 852. doi 10.1002/jrs.5349
43. Wang X., Toroz D., Kim S., Clegg S.L., Park G.-S., Di Tommaso D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 16301. doi 10.1039/D0CP01957G
44. Salanne M., Tazi S., Vuilleumier R., Rotenberg B. // *ChemPhysChem.* 2017. Vol. 18. N 19. P. 2807. doi 10.1002/cphc.201700286
45. Adaya A., Kalugin O., Volobuev M., Kolesnik Y. // *Mol. Phys.* 2001. Vol. 99. N 10. P. 835. doi 10.1080/00268970010024867
46. Ohashi K., Hikiishi N., Takeshita H. // *Spectrochim. Acta.* 2019. Vol. 206. P. 113. doi 10.1016/j.saa.2018.07.089
47. Umebayashi Y., Mune Y., Tsukamoto T., Zhang Y., Ishiguro S. // *J. Mol. Liq.* 2005. Vol. 118. N 1–3. P. 45. doi 10.1016/j.molliq.2004.07.010
48. Merat K., Chaodamrongsakul J., Tanthanuch W., Vao-soongnern V. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. Vol. 371–372. P. 47. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.033
49. Boda A., De S., Ali Sk.M., Tulishetti S., Khan S., Singh J.K. // *J. Mol. Liq.* 2012. Vol. 172. P. 110. doi 10.1016/j.molliq.2012.05.006
50. D'Angelo P., Migliorati V., Sessa F., Mancini G., Persson I. // *J. Phys. Chem. (B).* 2016. Vol. 120. N 17. P. 4114. doi 10.1021/acs.jpcc.6b01054
51. Chaudhari M., Rempe S.B. // *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 148. N 22. P. 222831. doi 10.1063/1.5023130
52. Zhu F., Zhou H., Fang C., Fang Y., Zhou Y., Liu H. // *Mol. Phys.* 2018. Vol. 116. N 2. P. 273. doi 10.1080/00268976.2017.1382739
53. Roccatano D., Berendsen H.J.C., D'Angelo P. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. N 22. P. 9487. doi 10.1063/1.476398
54. Kim H.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. N 13. P. 2919. doi 10.1039/b002572k
55. Persson I., Sandström M., Yokoyama H., Chaudhry M. // *Z. Naturforsch.* 1995. Bd 50. N 1. S. 21. doi 10.1515/zna-1995-0105
56. Moreau G., Scopelliti R., Helm L., Purans J., Merbach A.E. // *J. Phys. Chem. (A).* 2002. Vol. 106. N 41. P. 9612. doi 10.1021/jp026061w
57. Lundberg D., Warmińska D., Fuchs A., Persson I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 14525. doi 10.1039/C8CP02244E
58. Chaudhari M.I., Soniat M., Rempe S.B. // *J. Phys. Chem. (B).* 2015. Vol. 119. N 28. P. 8746. doi 10.1021/acs.jpcc.5b03050
59. Migliorati V., Caruso A., D'Angelo P. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 21. P. 14551. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02204
60. Смирнов П.П., Тростин В.Н. Структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах неорганических электролитов. Иваново: Иваново, 2011. 400 с.
61. Migliorati V., Mancini G., Tatoli S., Zitolo A., Filipponi A., De Panfilis S., Di Cicco A., D'Angelo P. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 2. P. 1141. doi 10.1021/ic302530k
62. Jana C., Ohanessian G., Clavaguera C. // *Theor. Chem. Acc.* 2016. Vol. 135. P. 141. doi 10.1007/s00214-016-1887-8
63. Stellato F., Calandra M., D'Acapito F., De Santis E., La Penna G., Rossi G., Morante S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 24775. doi 10.1039/C8CP04355H

64. Duboué-Dijon E., Mason P.E., Fischer H.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. (B). 2018. Vol. 122. N 13. P. 3296. doi 10.1021/acs.jpcc.7b09612
65. Yuan X., Zhang C. // Comput. Theor. Chem. 2020. Vol. 1171. P. 112666. doi 10.1016/j.comptc.2019.112666
66. Inada Y., Hayashi H., Sugimoto K., Funahashi S. // J. Phys. Chem. (A). 1999. Vol. 103. N 10. P. 1401. doi 10.1021/jp983799y
67. Migliorati V., Chillemi G., D'Angelo P. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 17. P. 8509. doi 10.1021/ic201100q
68. Migliorati V., Zitolo A., Chillemi G., D'Angelo P. // ChemPlusChem. 2012. Vol. 77. N 3. P. 234. doi 10.1002/cplu.201100070
69. Migliorati V., D'Angelo P. // Chem. Phys. Lett. 2015. Vol. 633. P. 70. doi 10.1016/j.cplett.2015.05.008
70. Libuś W., Grzybkowski W., Pastewski R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. Vol. 77. N 1. P. 147
71. Persson I. // Acta Chem. Scand. 1982. Vol. 36 A. P. 7.
72. Zitolo A., D'Angelo P. // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 499. N 1-3. P. 113. doi 10.1016/j.cplett.2010.09.034
73. Ozutsumi K., Koide M., Suzuki H., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 2. P. 500. doi 10.1021/j100104a037
74. Ishiguro S., Umebayashi Y., Kanzaki R. // Analyt. Sci. 2004. Vol. 20. N 3. P. 415. doi 10.2116/analsci.20.415
75. Fujii K., Kumai T., Takamuku T., Umebayashi Y., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 5. P. 1798. doi 10.1021/jp054972a
76. Umebayashi Y., Mroz B., Asada M., Fujii K., Matsumoto K., Mune Y., Probst M., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 109. N 21. P. 4862. doi 10.1021/jp044763a
77. Inada Y., Sugimoto K., Ozutsumi K., Funahashi S. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 9. P. 1875. doi 10.1021/ic00087a024
78. Ozutsumi K., Abe Y., Takahashi R., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 39. P. 9894. doi 10.1021/j100090a025
79. Sandstrom M., Persson I., Ahrland S. // Acta Chem. Scand. 1978. Vol. A32. N 7. P. 607
80. D'Angelo P., Chillemi G., Barone V., Mancini G., Sanna N., Persson I. // J. Phys. Chem. 2005. Vol. 109. N 18. P. 9178. doi 10.1021/jp050460k
81. Ozutsumi K., Takamuku T., Ishiguro S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1989. Vol. 62. N 6. P. 1875. doi 10.1246/bcsj.62.1875
82. Vchirawongkwin V., Kritayakornupong C., Tongraar A. // J. Mol. Liq. 2011. Vol. 163. N 3. P. 147. doi 10.1016/j.molliq.2011.08.011
83. Migliorati V., D'Angelo P. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 21118. doi 10.1039/c3ra43412e
84. Malirik M., Persson I. // Magn. Reson. Chem. 2005. Vol. 43. N 10. P. 835. DOI: 10.1002/mrc.1625
85. Persson I., Eriksson L., Lindqvist-Reis P., Persson P., Sandström M. // Chemistry. 2008. Vol. 14. N 22. P. 6687. doi 10.1002/chem.200800225

Structural Parameters of the Nearest Environment of Group III Metal Ions in Oxygen-Containing Solvents

P. R. Smirnov*

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

* e-mail: prs@isuct.ru

Received November 20, 2020; revised November 20, 2020; accepted December 4, 2020

The review generalizes and analyzes published data on different methods of studying structural characteristics of the solvation environment of the group III metal ions in various oxygen-containing solvents. Coordination numbers of alkali metal ions, interspecies distances, and types of ion association are discussed. The structures of the nearest environment formed by cations in water and in some non-aqueous systems are compared. The number of solvent molecules and the distance between the cation and oxygen atom of solvent molecule in the first coordination sphere are independent of physicochemical properties of the solvent.

Keywords: coordination number, interparticle distance, ion pair