

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И АЦЕТОНИТРИЛЕ (ОБЗОР)

© 2023 г. П. Р. Смирнов<sup>1,\*</sup>

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

Поступило в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 8 декабря 2022 г.

Принято к печати 20 декабря 2022 г.

Обобщены литературные данные различных методов исследования по структурным характеристикам ближнего окружения некоторых одноатомных неорганических катионов в водных растворах и ацетонитриле при стандартных условиях. Проведено количественное сравнение структур первых сольватных оболочек катионов в названных растворителях. Выдвинуто предположение, что для данных систем структура первых сольватных сфер катионов не зависит от растворителя, а определяется лишь физико-химической природой ионов.

**Ключевые слова:** растворы электролитов, структура, координационное число

**DOI:** 10.31857/S0044460X23030149, **EDN:** PPWYQK

1.	Введение	464
2.	Ион Li <sup>+</sup>	464
3.	Ион Na <sup>+</sup>	465
4.	Ион K <sup>+</sup>	466
5.	Ион Rb <sup>+</sup>	466
6.	Ион Cs <sup>+</sup>	467
7.	Ион Cu <sup>2+</sup>	467
8.	Ион Ag <sup>+</sup>	467
9.	Ион Mg <sup>2+</sup>	468
10.	Ион Ca <sup>2+</sup>	468
11.	Ион Sr <sup>2+</sup>	469
12.	Ион Zn <sup>2+</sup>	469
13.	Ион La <sup>3+</sup> и Dy <sup>3+</sup>	469
14.	Ион Mn <sup>2+</sup>	469
15.	Ион Fe <sup>2+</sup>	470
16.	Ион Co <sup>2+</sup>	470
17.	Ион Ni <sup>2+</sup>	470
18.	Ион Pt <sup>2+</sup>	470
19.	Заключение	471

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Структура растворов электролитов является определяющей частью их физико-химических свойств и реакционной способности. Поэтому изучению внутреннего строения растворов посвящено большое число работ. Однако значительная часть исследований проведена по определению структуры водно-электролитных систем. В существенно меньшей степени изучены неводные растворы, что связано с экспериментальными трудностями. Поэтому необходимо найти пути прогнозирования структурного описания неводных растворов электролитов. Один из таких путей – это нахождение корреляции между структурными свойствами хорошо изученных водных растворов и слабо изученных неводных систем. Автором данной работы уже проведено сравнение структурообразования катионов в воде и кислородсодержащих растворителях и выявлены аналогии в образовании координационных сфер [1, 2]. Следующим шагом является сравнение формирования катионами ближнего окружения в воде и азотсодержащих растворителях. В предлагаемой работе в качестве растворителя рассмотрен ацетонитрил. Целью является выявление схожести и различия в структурообразовании первых координационных оболочек одноатомных неорганических катионов в воде и ацетонитриле. В водных растворах катионы взаимодействуют с молекулами воды через атом кислорода, определяя характеристическое расстояние  $Me^{n+}-OH_2$ , где  $Me^{n+}$  – ион металла с зарядом  $n+$ . В рассматриваемой неводной системе взаимодействие с молекулами растворителя происходит через атом азота  $Me^{n+}-N$ . В данной статье на основании сравнения большого количества разнотипных ионов металлов выдвинуто предположение, что и указанные расстояния, и количества координируемых молекул растворителя схожи для каждого конкретного катиона в обеих названных системах.

Ацетонитрил это дипольный апротонный растворитель, с большим дипольным моментом, способный сольватировать гидрофобные, гидрофильные, органические и неорганические соединения. Благодаря этим характеристикам он широко используется в промышленности.

Структура ацетонитрила в жидкой фазе опре-

деляется антипараллельной ориентацией димеров и тримеров из молекул растворителя с почти полным отсутствием упорядоченности за рамками нескольких ближайших соседних молекул [3–5]. Слабое структурирование ацетонитрила почти не оказывает влияния на координацию ионами молекул растворителя.

Рассмотрим количественные характеристики ближнего окружения конкретных ионов, исследованных к настоящему времени в обсуждаемых растворителях.

## 2. ИОН $Li^+$

Методом дифракции нейтронов определено, что в 0.58 М. растворе бромида лития в ацетонитриле катион координирует три молекулы растворителя с расстоянием  $Li^+-N$  0.205 нм и один бромид-ион на расстоянии  $Li^+-Br$  0.246 нм [6]. Сочетанием нейтронографии и *ab initio* вычислений получено, что в 0.2 М. растворе  $LiBr$  катион координирует три молекулы растворителя с расстоянием  $Li^+-N$  0.205 нм и 1 бромид-ион, приводя к координационному числу иона  $Li^+$  равному четырем [7]. Сольватное число иона  $Li^+$ , равно четырем, подтверждено также методом рефрактометрии в растворе бромида лития [8, 9], методами ИК и КР спектроскопии в растворе перхлората лития [10, 11], а также методом колебательной спектроскопии в разбавленном растворе тетрабората лития [12]. Отмечено формирование ионных пар с бромид-ионами [9] и перхлорат-ионами [13]. Методом молекулярной динамики показано, что КЧ (координационное число) иона  $Li^+$  в ацетонитриле равно либо четырем, либо шести в зависимости от используемых потенциалов [14]. Разброс расстояний  $Li^+-N$  составил от 0.198 до 0.216 нм. Определено наличие второй сферы катиона из шести-семи молекул. Тем же методом расстояние до шести координированных ионом лития молекул определено равным 0.223 нм [15]. Методом ИК спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами установлено, что в растворе  $LiBr$  в концентрационном интервале 0.05–1.43 моль/кг структуру систем определяют комплексы  $Li^+Br(CH_3CN)_3$ , и  $Li^+(CH_3CN)_4$  [16].

Сочетанием методов колебательной спектроскопии, рассеяния рентгеновских лучей высокой

энергии и молекулярной динамики установлено, что в 0.5 М. растворе трифторметилсульфонилимида лития в ацетонитриле ион  $\text{Li}^+$  также координирует четыре молекулы растворителя [17]. Такое же КЧ подтверждено и методом молекулярной динамики [18]. Расстояние  $\text{Li}^+-\text{N}$  получено равным 0.214 нм. Методом дифракции нейтронов определено, что в растворе, содержащем 10 мол% трифторметилсульфонилимида лития в ацетонитриле, катион координирует в среднем 3.25 молекулы растворителя с расстоянием  $\text{Li}^+-\text{N}$  0.205 нм. Около трех анионов расположены на расстоянии  $\text{Li}^+-\text{O}$  0.352 нм, что, вероятно, препятствует четвертой молекуле ацетонитрила встроится в координационную оболочку катиона [19]. Увеличение концентрации соли до 33 мол% приводит к вхождению двух анионов в первую сферу катиона до расстояний  $\text{Li}^+-\text{O}$  0.188 нм, в которой находятся 1.63 молекулы ацетонитрила. Таким образом общее КЧ катиона приближается к четырем. Зафиксировано также наличие второй координационной сферы катиона на расстоянии 0.483 нм, включающей 4 (в 10%-ном растворе) и 5.6 (в 33%-ном растворе) молекул растворителя.

Обобщая опубликованные результаты, можно заключить, что ион  $\text{Li}^+$  формирует в ацетонитриле первую сольватную оболочку из четырех (реже из шести) молекул растворителя. Расстояние  $\text{Li}^+-\text{N}$  по результатам различных работ варьируется в интервале от 0.198 нм до 0.225 нм. В разбавленных растворах катион формирует также вторую координационную сферу. Имеет место ионная ассоциация.

Ближнее окружение обсуждаемого катиона в водном растворе представляет собой следующее. Ион  $\text{Li}^+$  координирует в концентрированных растворах четыре тетраэдрически расположенных молекулы воды на расстоянии 0.195–0.22 нм. При низких концентрациях возможно увеличение координационного числа катиона до шести. Ион  $\text{Li}^+$  начинает формировать вторую координационную сферу на расстоянии 0.405–0.415 нм даже в концентрированных растворах. Количество молекул воды в ней увеличивается при разбавлении, доходя в максимальном значении до двенадцати. Формирование сольваторазделенных и контактных ионных пар может осуществляться в концентрированных

и насыщенных растворах, причем интенсивность этого процесса зависит от химической природы противоионов [20–22].

Сравнивая структурное описание ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в воде и ацетонитриле можно отметить идентичность в образовании первой координационной сферы в этих системах, как в плане количества координируемых молекул, так и в плане межчастичных расстояний  $\text{Li}^+-\text{N}$  и  $\text{Li}^+-\text{O}$ . Образование катионом второй координационной сферы и ионная ассоциация также проявляются в обоих растворителях.

### 3. ИОН $\text{Na}^+$

Путем использования рефрактометрических измерений и вычислений электростатических взаимодействий КЧ иона  $\text{Na}^+$  в растворе иодида натрия в ацетонитриле установлено равным пяти. Отмечено образование ионных пар [9]. Методом ИК спектроскопии КЧ иона  $\text{Na}^+$  в растворе перхлората натрия в ацетонитриле установлено равным четырем [10]. Путем *ab initio* вычислений разработанных аналитических функций определено, что координационная сфера иона  $\text{Na}^+$  в ацетонитриле состоит из шести октаэдрически расположенных молекул растворителя с расстоянием  $\text{Na}^+-\text{N}$  0.260 нм [23]. Методом молекулярной динамики показано, что КЧ иона  $\text{Na}^+$  равно шести с разбросом расстояний от 0.243 до 0.255 нм в зависимости от используемых потенциалов [14]. При этом молекулы растворителя повернуты атомом азота к катиону. Вторая координационная сфера катиона содержит 7–8 молекул растворителя, развернутых в противоположном направлении. Тем же методом КЧ катиона в системе 1 ион  $\text{Na}^+-1$  ион  $\text{Cl}^-$ –215 молекул растворителя, определено равным 6.4 [24]. Авторы не приводят величину межчастичного расстояния  $\text{Na}^+-\text{N}$ . Методом Монте-Карло при исследовании кластеров  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$  было определено, что ион  $\text{Na}^+$  координирует в первой сфере шесть молекул ацетонитрила [25, 26]. Авторы исследовали также стабильность ионных пар между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\Gamma^-$  и получили, что они термодинамически стабильны и могут быть как контактными, так и неконтактными. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ , где  $n = 1-8, 12$  [27]. Определено, что первая координационная сфера иона  $\text{Na}^+$  состоит из шести

молекул ацетонитрила. Отмечено также формирование второй координационной сферы катиона. Методом молекулярной динамики определено КЧ иона  $\text{Na}^+$ , равное 6.1, и расстояние  $\text{Na}^+-\text{N}$ , равное 0.229 нм [28]. Тем же методом расстояние  $\text{Na}^+-\text{N}$  до шести координированных молекул ацетонитрила установлено равным 0.243 нм [15]. На основании результатов метода молекулярной динамики отмечено, что в растворах хлорида натрия в ацетонитриле наиболее стабильными являются контактные ионные пары [29, 30].

Следовательно, ион  $\text{Na}^+$  координирует в ацетонитриле шесть молекул растворителя. Расстояние  $\text{Na}^+-\text{N}$  находится в интервале 0.243–0.260 нм. Ион  $\text{Na}^+$  формирует вторую координационную сферу и имеет тенденцию к образованию ионных пар.

Ион  $\text{Na}^+$  в высококонцентрированных водных растворах его солей имеет КЧ, равное четырем, с тетраэдрическим расположением координированных молекул. Разбавление растворов ведет к увеличению количества молекул воды в первой координационной сфере катиона до шести с их октаэдрическим расположением. Расстояние до молекул воды при этом практически не изменяется, оставаясь в диапазоне 0.230–0.245 нм. Кроме того, уменьшение концентрации вызывает формирование ионом  $\text{Na}^+$  второй координационной сферы на расстоянии 0.410–0.420 нм. Количество молекул воды в ней зависит от вида противоионов и концентрации электролита, доходя в максимальном значении до двенадцати [31–33].

Можно заключить, что количественные структурные характеристики первой координационной сферы иона  $\text{Na}^+$  схожи в воде и ацетонитриле. На качественном уровне схожесть в структуре ближнего окружения иона  $\text{Na}^+$  в рассматриваемых растворителях проявляется в образовании второй координационной сферы и ионных пар.

#### 4. ИОН $\text{K}^+$

Расчетными методами получено КЧ иона  $\text{K}^+$  в ацетонитриле в интервале 8.1–8.5 (метод интегральных уравнений) [34], КЧ = 7.1 (метод Монте-Карло) [35], КЧ = 7 и расстояние  $\text{K}^+-\text{N}$  0.283 нм (метод молекулярной динамики) [15]. Следовательно, согласно имеющимся результатам, ион  $\text{K}^+$

координирует в ацетонитриле от семи до восьми молекул с вероятным расстоянием 0.283 нм.

В водных растворах ион  $\text{K}^+$  формирует сравнительно неустойчивую первую координационную сферу на среднем расстоянии 0.28–0.29 нм. С большей долей вероятности координационному числу иона  $\text{K}^+$  приписываются значения восемь, иногда – шесть. Возможно, в растворах может реализоваться и то и другое значение в зависимости от концентрации. В водных растворах солей калия весьма вероятно формирование ионных пар как контактного, так и неконтактного типа, причем их количество и вид в значительной степени зависят, во-первых, от химических свойств противоионов и, во-вторых, от концентрации электролита [36–38].

Следовательно, для иона  $\text{K}^+$  также проявляется схожесть параметров первой координационной сферы в воде и ацетонитриле.

#### 5. ИОН $\text{Rb}^+$

Методом молекулярной динамики КЧ иона  $\text{Rb}^+$  в ацетонитриле определено равным 7.8 с разбросом расстояний от 0.300 до 0.320 нм в зависимости от используемых потенциалов [39]. КЧ иона  $\text{Rb}^+$  в ацетонитриле, находящееся в интервале 8.4–8.9, определено методом интегральных уравнений [34]. Методами молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии определено КЧ иона  $\text{Rb}^+$ , равное 6.8, и расстояние  $\text{Rb}^+-\text{N}$  0.309 нм (метод молекулярной динамики), КЧ иона  $\text{Rb}^+$ , равное 7.1, и расстояние  $\text{Rb}^+-\text{N}$  0.314 нм (EXAFS) [40].

Таким образом ион  $\text{Rb}^+$ , вероятно, координирует в ацетонитриле от 7 до 9 молекул растворителя с расстоянием  $\text{Rb}^+-\text{N}$  в интервале от 0.300 до 0.320 нм.

Предполагается, что координационное число иона  $\text{Rb}^+$  в разбавленных водных растворах и растворах средних концентраций равно восьми, причем координационная сфера весьма неустойчива. Возможно, что геометрия координационной сферы не представляет собой правильный куб, а значительно искажена. Расстояние от катиона до координируемых молекул воды находится в интервале 0.280–0.305 нм. Увеличение концентрации

ведет к уменьшению координационного числа катиона [36, 41, 42].

На основании изложенного можно предположить, что количественные параметры первой координационной сферы у иона  $\text{Rb}^+$  также весьма схожи в воде и ацетонитриле.

#### 6. ИОН $\text{Cs}^+$

Различными расчетными методами КЧ иона  $\text{Cs}^+$  в ацетонитриле определено равным 9 с расстоянием  $\text{Cs}^+-\text{O}$  0.350 нм (метод молекулярной динамики) [39], 9.4 (метод интегральных уравнений) [34], 8.5 (метод Монте-Карло) [35].

Даже на основании этих трех работ можно предположить, что ион  $\text{Cs}^+$  координирует в ацетонитриле около девяти молекул растворителя.

Ион  $\text{Cs}^+$  в водных растворах имеет нестабильную первую координационную сферу, количество молекул воды в которой вероятно изменяется от восьми до десяти в зависимости от различных параметров. Межчастичные расстояния  $\text{Cs}^+-\text{O}$  также меняются в широком пределе 0.300–0.320 нм [36, 42, 43].

Для иона  $\text{Cs}^+$  не смотря на значительную неопределенность в имеющихся параметрах также наблюдается схожесть в количестве координируемых в первой координационной оболочке молекул растворителя. Сравнивать расстояния от катиона до молекул в первой сфере пока преждевременно из-за недостатка данных об этой характеристике в ацетонитриле.

#### 7. ИОН $\text{Cu}^{2+}$

Сочетанием методов EXAFS спектроскопии и PCA определено, что ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирует в ацетонитриле четыре молекулы растворителя с экваториальным расстоянием  $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$  0.199 нм [44]. Несмотря на предположение авторов об искажении Яна–Теллера в ближнем окружении катиона, обнаружить молекулы растворителя в аксиальном положении используемыми методами не удалось. Методом флуоресцентной EXAFS спектроскопии получено, что 4 молекулы ацетонитрила, находящиеся в экваториальном положении в первой координационной сфере иона  $\text{Cu}^{2+}$ , расположены на расстоянии  $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$  0.199 нм, а две другие –

в аксиальном положении на расстоянии 0.223–0.240 нм [45]. Методом молекулярной динамики определено КЧ иона  $\text{Cu}^{2+}$ , равное 6, и расстояние  $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$ , равное 0.195 нм [28]. Методом XANES получено, что в 0.1 М. растворе  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирует молекулы растворителя в виде вытянутой квадратной пирамиды, реализуя эффект Яна–Теллера [46]. Расстояние  $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$  до экваториально расположенных молекул составило 0.200 нм, а для аксиально расположенной молекулы 0.228 нм.

Основные взгляды на структурные параметры первой координационной сферы иона меди(II) в воде можно условно разделить на три группы: (1) ион меди(II) координирует шесть молекул воды, расположенных вокруг него в виде правильного октаэдра и находящихся на среднем расстоянии 0.200 нм [47]; (2) ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирует шесть молекул воды, причем четыре из них (экваториальные) расположены на среднем расстоянии 0.200 нм, а две (аксиальные) – на более дальнем расстоянии примерно 0.240 нм [48]; (3) ион  $\text{Cu}^{2+}$  координирует пять молекул воды, при этом может происходить искажение правильной геометрии координационной сферы [49, 50].

Следовательно, можно отметить схожесть в структурных параметрах первой координационной оболочки иона  $\text{Cu}^{2+}$  в рассматриваемых растворителях.

#### 8. ИОН $\text{Ag}^+$

Методом PCA получено, что в 0.97 М. растворе  $\text{AgClO}_4$  в ацетонитриле ион  $\text{Ag}^+$  координирует четыре молекулы растворителя с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{N}$  0.225 нм [51]. Схожие параметры получены методом EXAFS спектроскопии, где определено, что ион  $\text{Ag}^+$  координирует 3.7 молекул растворителя с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{N}$  0.224 нм [52], 4 молекулы с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{N}$  0.229 нм [53]. Методом XAS КЧ катиона в растворе, содержащем 1.0 М. иона  $\text{Ag}^{2+}$  в ацетонитриле, определено равным четверем с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{N}$ , равным 0.227 нм [54]. Подтверждение координирования ионом  $\text{Ag}^+$  четырех молекул ацетонитрила сделано и методом молекулярной динамики [55].

Следовательно, ион  $\text{Ag}^+$  координирует в ацетонитриле четыре молекулы растворителя со средним расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{N}$  0.227 нм.

Координационное число иона  $\text{Ag}^+$  в водных растворах определено в интервале от четырех (метод PCA) [56], (нейтронография) [57] расстояние  $\text{Ag}-\text{O}$  0.241 нм [58], (EXAFS спектроскопия) расстояние 0.231–0.236 нм [59, 60], до пяти. Причем молекулы воды располагаются вокруг катиона либо в виде тригональной бипирамиды с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{O}$  0.214 нм или шести с расположением молекул в виде искаженного октаэдра с расстояниями до двух ближних молекул воды 0.233 нм и до четырех дальних – 0.251 нм (методы XAFS спектроскопии и молекулярной динамики) [61], расстояние до четырех атомов кислорода молекул воды равно 0.255 нм, а до двух более удаленных – 0.280 нм (метод молекулярной динамики) [62].

Согласно современным исследованиям, в водном растворе гидратированный ион серебра представляет собой линейную структуру вида  $\{\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2\}^+$  с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{O}$  равным 0.232 нм, окруженную несколькими молекулами воды на несколько больших расстояниях ~0.260 нм, располагающимися перпендикулярно линии кластера  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ag}^+-\text{OH}_2$  [63]. Однако в работе [64], выполненной методом молекулярной динамики, опровергается линейное расположение молекул в первой координационной оболочке иона  $\text{Ag}^+$ . В ней установлено, что эта оболочка имеет нерегулярную структуру, состоящую из 5-6 молекул воды с расстоянием  $\text{Ag}^+-\text{OH}_2$  равным 0.259 нм. Отмечено также отсутствие второй координационной сферы иона  $\text{Ag}^+$ .

Очевидно, что установленные параметры координации ионом  $\text{Ag}^+$  молекул воды несколько противоречивы. Возможно, в данном конкретном случае прогнозирующее значение могут играть структурные параметры, полученные для этого катиона в ацетонитриле. В этом случае можно полагать, что ион  $\text{Ag}^+$  координирует четыре молекул воды, что было подтверждено в ряде работ, указанных выше. Среднее расстояние  $\text{Ag}^+-\text{O}$ , с учетом полученных результатов, вероятно равно 0.232 нм.

### 9. ИОН $\text{Mg}^{2+}$

Сольватное число иона  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе перхлората магния в ацетонитриле определено равным шести методом ИК спектроскопии [10] и методом колебательной спектроскопии [65]. При увеличении концентрации начинается формирование кон-

тактных ионных пар, сопровождающееся уменьшением количества координированных в первой сфере катиона молекул растворителя [65]. Метод кондуктометрии свидетельствует о том, что в разбавленных растворах перхлората магния преимущественно присутствуют сольваторазделенные ионные пары  $\text{MgClO}_4^+$  [66]. Сильная сольватация катиона препятствует формированию контактных ионных пар.

В водных растворах без дефицита растворителя ионы  $\text{Mg}^{2+}$  координируют шесть молекул воды, располагающихся октаэдрически вокруг катиона и находящихся на среднем расстоянии 0.209–0.215 нм. Катион также образует устойчивую вторую координационную сферу, состоящую из двенадцати молекул воды, на среднем расстоянии 0.410 нм [67].

Следовательно, для катиона  $\text{Mg}^{2+}$  справедливо суждение о схожести сольватных чисел первых сольватных оболочек в рассматриваемых растворителях.

### 10. ИОН $\text{Ca}^{2+}$

Методом ИК спектроскопии КЧ иона  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе перхлората кальция в ацетонитриле определено равным шести [10]. Другое значение КЧ иона  $\text{Ca}^{2+}$  получено методом молекулярной динамики [39]. Оно равно 8.1, а расстояние  $\text{Ca}^+-\text{N}$  близко к 0.260 нм. Методом кондуктометрии получено, что в разбавленных растворах перхлората кальция ионные пары не формируются [66].

Ион  $\text{Ca}^{2+}$  координирует в водных растворах его солей без дефицита растворителя 7–8 молекул воды, находящихся на среднем расстоянии  $\text{Ca}^+-\text{O}$  0.242–0.246 нм. Он формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.425–0.435 нм, состоящую примерно из 18 молекул воды [68].

Однако КЧ иона кальция не установлено однозначно даже в водных растворах, что определяется высокой лабильностью координационной оболочки. Например, помимо указанных выше координационных чисел 7 и 8, определены КЧ иона  $\text{Ca}^{2+}$ , равные шести [69, 70]. Поэтому координационные числа иона  $\text{Ca}^{2+}$  в ацетонитриле вполне соответствуют широкому набору таковых в воде и подтверждают высокую подвижность сольватной оболочки и в неводном растворителе.

11. ИОН  $\text{Sr}^{2+}$ 

Методами молекулярной динамики и EXAFS исследовано структурное состояние ближнего окружения иона  $\text{Sr}^{2+}$  в ацетонитриле [40]. Получены следующие параметры: КЧ иона  $\text{Sr}^{2+}$  равно 8.5, расстояние  $\text{Sr}^{2+}-\text{N}$  0.273 нм (метод молекулярной динамики), КЧ иона  $\text{Sr}^{2+}$  равно 8.0, расстояние  $\text{Sr}^{2+}-\text{N}$  0.271 нм (EXAFS). Методом кондуктометрии определено, что структуру растворов перхлората стронция в основном определяют контактные ионные пары [66].

В многочисленных исследованиях ближнего порядка иона  $\text{Sr}^{2+}$  в водных растворах определено, что ион координирует восемь молекул воды в интервале расстояний  $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$  0.260–0.263 нм [71, 72].

Сравнение количественных параметров первых координационных сфер иона  $\text{Sr}^{2+}$  в рассматриваемых растворителях говорит в пользу аналогичности количества координированных в первой сфере молекул растворителей. Расстояние  $\text{Sr}^{2+}-\text{N}$  представляется несколько большим, чем  $\text{Sr}^{2+}-\text{O}$ .

12. ИОН  $\text{Zn}^{2+}$ 

В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Zn}^{2+}$  в ацетонитриле приводится равным шести с расстоянием  $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$  равным 0.208 нм. Методом XAFS получено, что ион  $\text{Zn}^{2+}$  координирует шесть молекул растворителя с расстоянием  $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$ , равным 0.211 нм [74]. Методом молекулярной динамики определены следующие параметры первой координационной сферы иона  $\text{Zn}^{2+}$ : КЧ = 6.3, расстояние  $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$  равно 0.199 нм [28]. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.1 М. растворе  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  в ацетонитриле ион  $\text{Zn}^{2+}$  координирует шесть молекул растворителя с расстоянием  $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$ , равным 0.212 нм [46].

Можно сделать вывод, что ион  $\text{Zn}^{2+}$  координирует в ацетонитриле шесть молекул растворителя, а расстояние  $\text{Zn}^{2+}-\text{N}$  до первой координационной сферы находится в интервале 0.208–0.212 нм.

Ион  $\text{Zn}^{2+}$  в разбавленных водных растворах и в растворах средних концентраций формирует устойчивую первую координационную сферу из шести молекул воды, расположенных вокруг катиона октаэдрически на среднем расстоянии 0.208–0.215 нм, и вторую сферу примерно из 12 молекул

воды, находящихся на расстоянии 0.420 нм от катиона.

Количество координируемых ионом  $\text{Zn}^{2+}$  в первой сфере молекул растворителя и межчастичные расстояния от катиона до этих молекул одинаковы в рассматриваемых растворителях.

13. ИОНЫ  $\text{La}^{3+}$  И  $\text{Dy}^{3+}$ 

Сочетанием методов молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии определено, что в 0.1 М. растворах  $\text{La}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  и  $\text{Dy}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  [где  $\text{Tf}_2\text{N}$  – бис(трифторметилсульфонил)имид] в ацетонитриле ионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  координируют по 10 ион-молекулярных частиц, образуя геометрию координационной оболочки в виде двухшапочной квадратной антипризмы [75]. При этом ион  $\text{La}^{3+}$  координирует в среднем 8.5 молекул растворителя с расстоянием  $\text{La}^{3+}-\text{N}$  0.258 нм и 1.3 аниона с расстоянием  $\text{La}^{3+}-\text{O}$  ( $\text{O}$  – атом кислорода аниона) 0.275 нм. Ион  $\text{Dy}^{3+}$  координирует в среднем 8 молекул растворителя с расстоянием  $\text{Dy}^{3+}-\text{N}$  0.242 нм и 1.6 аниона с расстоянием  $\text{Dy}^{3+}-\text{O}$  0.251 нм. Авторы отмечают, что из-за более слабой сольватационной способности ацетонитрила в сравнении с водой в нем образуются ионные пары с рассматриваемыми катионами, а в воде нет.

В современных работах иону  $\text{La}^{3+}$  в водных растворах приписывается КЧ = 9.5 с расстоянием  $\text{La}^{3+}-\text{O}$  0.257–0.261 нм [76, 77], а также ионная ассоциация [78]. Ион  $\text{Dy}^{3+}$  координирует в первой сфере 8.5 молекул воды, располагающихся на расстоянии 0.239 нм, и 0.5 атома кислорода нитрат-иона с расстоянием 0.243 нм [77].

Несмотря на то, что по структуроформированию ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в ацетонитриле опубликована только одна работа, можно отметить схожесть в формировании ближнего окружения иона  $\text{La}^{3+}$  в воде и обсуждаемом растворителе.

14. ИОН  $\text{Mn}^{2+}$ 

Ион  $\text{Mn}^{2+}$  координирует в 0.465 М. растворе  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  в ацетонитриле шесть октаэдрически расположенных молекул растворителя с расстоянием  $\text{Mn}^{2+}-\text{N}$ , равным 0.221 нм (РСА), и имеет такие же характеристики первой координационной сферы в 0.229 М. растворе (EXAFS спектроскопия) [79]. В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Mn}^{2+}$  также

приводится равным шести с расстоянием  $\text{Mn}^{2+}\text{-N}$  0.220 нм. Методом XAFS получено, что ион  $\text{Mn}^{2+}$  координирует шесть октаэдрически расположенных молекул растворителя с расстоянием  $\text{Mn}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.221 нм [74]. Методом EXAFS определено, что в 0.2 М. растворе марганца в ацетонитриле ион  $\text{Mn}^{2+}$  координирует шесть октаэдрически расположенных молекул растворителя с расстоянием  $\text{Mn}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.219 нм [80]. Таким образом для иона  $\text{Mn}^{2+}$  параметры первой координационной сферы в ацетонитриле получены достаточно однозначно и сводятся к КЧ 6 и расстоянию  $\text{Mn}^{2+}\text{-N}$  0.220 нм.

В водном растворе ион  $\text{Mn}^{2+}$  координирует шесть молекул воды, расположенных октаэдрически, на расстоянии 0.216-0.220 нм [80, 81].

Для данного иона очевидна аналогия количественных параметров первой координационной сферы в обсуждаемых растворителях.

#### 15. ИОН $\text{Fe}^{2+}$

В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Fe}^{2+}$  в ацетонитриле приводится равным шести с расстоянием  $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.214 нм. Методом XAFS получено, что ион  $\text{Fe}^{2+}$  координирует шесть октаэдрически расположенных молекул растворителя с расстоянием  $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.213 нм [74].

В водном растворе ион  $\text{Fe}^{2+}$  координирует шесть молекул воды на расстоянии 0.212 нм [82, 83]. Схожесть параметров первой координационной сферы катиона в этих двух растворителях очевидна.

#### 16. ИОН $\text{Co}^{2+}$

Методом XAS КЧ катиона в растворе, содержащем 1.0 М. иона  $\text{Co}^{2+}$  в ацетонитриле, определено равным шести с расстоянием  $\text{Co}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.211 нм [54]. В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Co}^{2+}$  приводится равным шести с расстоянием  $\text{Co}^{2+}\text{-N}$  равным 0.212 нм. Методом XAFS получено, что ион  $\text{Co}^{2+}$  координирует шесть молекул растворителя с расстоянием  $\text{Co}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.210 нм [74].

Ион  $\text{Co}^{2+}$  координирует в водных растворах его солей шесть молекул воды в первой сфере на расстоянии 0.210 нм и формирует вторую координационную сферу из 12 молекул воды на расстоянии 0.410 нм [84, 85].

Следовательно, количество координируемых ионом  $\text{Co}^{2+}$  молекул растворителя схоже в рассматриваемых растворителях. Это же касается и межчастичных расстояний от катиона до координируемых молекул.

#### 17. ИОН $\text{Ni}^{2+}$

Методом EXAFS спектроскопии КЧ иона  $\text{Ni}^{2+}$  в ацетонитриле получено равным 6 с расстоянием  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.206 нм [86]. В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Ni}^{2+}$  также приводится равным шести с расстоянием  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$  равным 0.207 нм. Методом EXAFS спектроскопии определено КЧ иона  $\text{Ni}^{2+}$ , равное шести, с расстоянием  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.206 нм [87]. Такое КЧ катиона было подтверждено и методом XAS в растворе ацетонитрила, содержащем 0.2 М. иона  $\text{Ni}^{2+}$  [54]. Расстояние  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$  определено равным 0.207 нм. Методом XAFS получено, что ион  $\text{Ni}^{2+}$  координирует шесть молекул растворителя с расстоянием  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.207 нм [74]. Согласно кондуктометрическим исследованиям в разбавленных растворах перхлората никеля преимущественно присутствуют сольваторазделенные ионных пар  $\text{NiClO}_4^+$  [66]. Сильная сольватация катиона препятствует формированию контактных ионных пар.

Таким образом можно отметить хорошую сходимость результатов по описанию ближнего порядка иона  $\text{Ni}^{2+}$  в ацетонитриле, а именно КЧ 6 и расстояние  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$ , равное 0.207 нм.

Ион  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах координирует в первой сфере шесть молекул воды на среднем расстоянии 0.206 нм [88, 89].

Сравнивая формируемые ионом  $\text{Ni}^{2+}$  первые координационные сферы в обсуждаемых растворителях можно отметить одинаковые КЧ в этих системах. Межчастичные расстояния  $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$  и  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  аналогичны в ацетонитриле и воде.

#### 18. ИОН $\text{Pt}^{2+}$

В обзоре [73] КЧ иона  $\text{Pt}^{2+}$  в ацетонитриле приводится равным шести с расстоянием  $\text{Pt}^{2+}\text{-N}$  равным 0.200 нм. Методами PCA и EXAFS спектроскопии КЧ иона  $\text{Ni}^{2+}$  в 0.47 М. растворе перхлората платины получено равным четырем с расстоянием  $\text{Pt}^{2+}\text{-N}$ , равным 0.200 нм [90].



Аналогичные результаты приведены в этой же работе и для водного раствора перхлората платины [90].

### 19. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате можно заключить, что для рассмотренных в работе катионов, представляющих щелочные и щелочноземельные металлы, а также *d*-элементы, количество координируемых ими в первой сфере молекул растворителя схоже в ацетонитриле и воде. Это касается и межчастичных расстояний  $Me^{n+}-O$  в воде и  $Me^{n+}-N$  в ацетонитриле. К сожалению, отсутствие информации пока не позволило провести сравнение структурформирования трехзарядных катионов (за исключением двух ионов лантанидов) в этих растворителях.

На основании сделанных выводов и с использованием информации о ближнем окружении ионов в водных растворах можно с достаточной степенью надежности предсказывать количественные характеристики еще не исследованных неорганических одноатомных катионов в ацетонитриле. Например, зная, что ион  $Al^{3+}$  координирует в водных растворах шесть молекул воды на расстоянии 0.190 нм [91], можно предположить, что в разбавленном растворе в ацетонитриле он также будет координировать шесть молекул растворителя с расстоянием  $Me^{n+}-N$  примерно равным 0.190 нм. В случае концентрированных растворов возможно формирование ионных пар. К сожалению, на настоящий момент это предположение можно подтвердить только в отношении соответствия координационных чисел результатами весьма старых работ [92, 93].

### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-43-370001).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов П.Р.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1440; *Smirnov P.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 9. P. 1693. doi 10.1134/S1070363220090169
2. *Смирнов П.Р.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 3. С. 474; *Smirnov P.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 3. P. 429. doi 10.1134/S1070363221030129
3. *Radnai T., Jedlovszky P.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 23. P. 5994. doi 10.1021/j100074a028
4. *Takamuku, T., Tabata M., Yamaguchi A., Nishimoto J., Kumamoto M., Wakita H., Yamaguchi T.* // J. Phys. Chem. (B). 1998. Vol. 102. N 44. P. 8880. doi 10.1021/jp9824297
5. *Cohen, S.R., Plazanet M., Rols S., Voneshen D.J., Fourkas J.T., Coasne B.* // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 348. P. 118423. doi 10.1016/j.molliq.2021.118423
6. *Cartailler T., Kunz W., Turq P., Bellisent-Funel M-C.* // J. Phys. Condens. Matter. 1991. Vol. 3. N 47. P. 9511.
7. *Kunz W., Barthel J., Klein L., Cartailler T., Turq P., Reindl B.* // J. Solut. Chem. 1991. Vol. 20. N 9. P. 875.
8. *Bamba S., Chabanel M., Legoff D., Proutière A.* // J. Mol. Struct. 1991. Vol. 246. N 1–2. P. 155. doi 10.1016/0022-2860(91)80022-V
9. *Camus M.N., Megnassan E., Proutiere A., Chabanel M.* // J. Mol. Struct. 1993. Vol. 295. P. 155. doi 10.1016/0022-2860(93)85017-O.
10. *Barthel J., Deser R.* // J. Sol. Chem. 1994. V. 23. N 10. P. 1133.
11. *Seo J.S., Cheong B.S., Cho H.G.* // Spectrochim. Acta (A). 2002. Vol. 58. N 8. P. 1747. doi 10.1016/S1386-1425(01)00636-9
12. *Xuan X., Zhang H., Wang J., Wang H.* // J. Phys. Chem. (A). 2004. Vol. 108. N 37. P. 7513. doi 10.1021/jp047313r
13. *Barthel J., Buchner R., Wismeth E.* // J. Solut. Chem. 2000. Vol. 29. N 10. P. 937.
14. *Spångberg D., Hermansson K.* // Chem. Phys. 2004. Vol. 300. N 1–3. P. 165. doi 10.1016/j.chemphys.2004.01.011
15. *Alberti M., Amat A., De Angelis F., Pirani F.* // J. Phys. Chem. (B). 2013. Vol. 117. N 23. P. 7065. doi 10.1021/jp402827y
16. *Erkabaev, A.M., Yaroslavtseva T.V., Popov S.E., Bushkova O.V.* // Vibr. Spectrosc. 2014. Vol. 75. P. 19. doi 10.1016/j.vibspec.2014.08.010
17. *Sogawa, M., Sawayama S., Han J., Satou C., Ohara K., Matsugami M., Mimura H., Morita M., Fujii K.* // J. Phys. Chem. (C). 2019. Vol. 123. N 14. P. 8699. doi 10.1021/acs.jpcc.9b01038
18. *Jiang Z., Rappe A.M.* // J. Phys. Chem. (C). 2022. Vol. 126. N 25. P. 10266. doi 10.1021/acs.jpcc.2c02174
19. *Kameda, Y., Saito S., Saji A., Amo Y., Usuki T., Watanabe H., Arai N., Umabayashi Y., Fujii K.,*

- Ueno K., Ikeda K., Otomo T. // J. Phys. Chem. (B). 2020. Vol. 124. N 46. P. 10456. doi 10.1021/acs.jpcc.0c08021
20. Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 187; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 2. P. 175. doi 10.1134/S1070363206020034
21. Zhou Y., Xu S., Fang Y., Fang C., Zhu F. // J. Clust. Sci. 2016. Vol. 27. P. 1131. doi 10.1007/s10876-015-0948-9
22. 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
23. Cabaleiro-Lago E.M., Rios M.A. // Chem. Phys. 1998. Vol. 236. N 1–3. P. 235. doi 10.1016/S0301-0104(98)00216-X
24. Guàrdia E., Pinzón R. // J. Mol. Liq. 2000. Vol. 85. N 1–2. P. 33. doi 10.1016/S0167-7322(99)00162-2
25. Nguyen T.N.V., Peslherbe G.H. // J. Phys. Chem. (A). 2003. Vol. 107. N 10. P. 1540. doi 10.1021/jp020728x
26. Nguyen T.N., Hughes S.R., Peslherbe G.H. // J. Phys. Chem. (B). 2008. Vol. 112. N 2. P. 621. doi 10.1021/jp076567k
27. Nigam S., Majumder C. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009. Vol. 907. N 1–3. P. 22. doi 10.1016/j.theochem.2009.04.013
28. Torras J., Alemán C. // J. Phys. Chem. (B). 2013. Vol. 117. N 36. P. 10513. doi 10.1021/jp402545g
29. Patil U.N., Keshri S., Tembe B.L. // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 207. P. 279. doi 10.1016/j.molliq.2015.03.048
30. Patil U.N., Tembe B.L. // Mol. Simul. 2016. Vol. 42. N 14. P. 1193. doi 10.1080/08927022.2016.1159680
31. 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. 844. doi 10.1134/S1070363207050052
32. 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
33. Kelley M., Donley A., Clark S., Clark A. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 51. P. 15652. doi 10.1021/acs.jpcc.5b07492
34. Richardi J., Fries P.H., Krienke H. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. N 10. P. 4079 doi 10.1063/1.475805
35. Fischer R., Richardi J., Fries P.H., Krienke H. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. N 18. P. 8467. doi 10.1063/1.1512281
36. 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. 2101. doi 10.1134/S1070363207120043
37. 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
38. Tonti L., Floris F.M. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 328. P. 115341. doi 10.1016/j.molliq.2021.115341
39. Troxler L., Wipff G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. N 4. P. 1468. doi 10.1021/ja00083a036
40. D'Angelo P., Pavel N.V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. N 11. P. 5107. doi 10.1063/1.479767
41. 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
42. 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
43. Ding Y. // Chem. Phys. Lett. 2020. Vol. 760. P. 137996. doi 10.1016/j.cplett.2020.137996
44. Persson I., Penner-Hahn J.E., Hodgson K.O. // Inorg. Chem. 1993. Vol. 32. N 11. P. 2497. doi 10.1021/ic00063a049
45. Inada, Y., Nakano Y., Inamo M., Nomura M., Funahashi S. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. N 21. P. 4793. doi 10.1021/ic000479w
46. D'Angelo P., Migliorati Vol. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 10. P. 4061. doi 10.1021/acs.jpcc.5b01634
47. Xiang J.Y., Ponder J.W. // J. Comput. Chem. 2013. Vol. 34. N 9. P. 739. doi 10.1002/jcc.23190
48. Persson I., Lundberg D., Bajnóczi É.G., Klementiev K., Just J., Sigfridsson-Clauss K.G.V. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 14. P. 9538. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c00403
49. Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1233; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 8. P. 1591. doi 10.1134/S1070363209080015
50. Frank P., Benfatto M., Qayyam M., Hedman B., Hodgson K.O. // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 142. N 8. P. 084310. doi 10.1063/1.4908266
51. Nilsson K., Persson I. // Acta Chem. Scand. (A). 1987. Vol. 41. P. 139. doi 10.3891/acta.chem.scand.41a-0139
52. Yamaguchi T., Wakita H., Nomura M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. Vol. 6. P. 433.
53. Tsutsui Y., Sugimoto K., Wasada H., Inada Y., Funahashi S. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 101. N 15. P. 2900. doi 10.1021/jp9637921
54. Díaz-Moreno S., Muñoz-Páez A., Marcos E.S. // J. Phys. Chem. (B). 2000. Vol. 104. N 49. P. 11794. doi 10.1021/jp002528w
55. Pliego J.R., Jr. // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 359. P. 119368. doi 10.1016/j.molliq.2022.119368
56. Yamaguchi T., Johansson G., Holmberg B., Maeda M., Ohtaki H. // Acta Chem. Scand. 1984. Vol. 38a. N 6. P. 437.

57. Sandstrom M., Neilson G.W., Johansson G., Yamaguchi T. // *J. Phys. (C)*. 1985. Vol. 18. N 36. P. L1115. doi 10.1088/0022-3719/18/36/001
58. Skipper N.T., Neilson G.W. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1989. Vol. 1. N 26. P. 4141. doi 10.1088/0953-8984/1/26/010
59. Yamaguchi T., Lindquist O., Boyce J.B., Claeson T. // *Acta Chem. Scand. (A)*. 1984. Vol. 38. N 6. P. 423.
60. Seward T.W., Henderson C.M.B., Charnock J.M., Dobson B.R. // *Geochem. Cosmohim. Acta*. 1996. Vol. 60. N 13. P. 2273. doi 10.1016/0016-7037(96)00098-1
61. Fulton J.L., Kathmann S.M., Schenter G.K., Balasubramanian M. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2009. Vol. 113. N 50. P. 13976. doi 10.1021/jp9064906
62. Blauth C.M., Pribil A.B., Randolph B.R., Rode B.M., Hofer T.S. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. Vol. 500. N 4–6. P. 251. doi 10.1016/j.cplett.2010.10.008
63. Busato M., Melchior A., Migliorati V., Colella A., Persson I., Mancini G., Veclani D., D'Angelo P. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 23. P. 17291. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02494
64. Prasetyo N. // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 361. P. 119688. doi 10.1016/j.molliq.2022.119688
65. Cha J.-N., Cheong B.-S., Cho H.-G. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2001. Vol. 105. N 10. P. 1789. doi 10.1021/jp003751w
66. Kalugin O.N., Agieienko V.N., Otroshko N.A. // *J. Mol. Liq.* 2012. Vol. 165. P. 78. doi 10.1016/j.molliq.2011.10.012
67. 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
68. 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
69. Rudolph W.W., Irmer G. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 11. P. 3919. doi 10.1039/c2dt31718d
70. 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
71. 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
72. Chaudhari M., Rempé S.B. // *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 148. N 22. P. 222831. doi 10.1063/1.5023130
73. Ohtaki H. // *Monatsh. Chem.* 2001. Vol. 132. N 11. P. 1237.
74. Inada Y., Niwa Y., Iwata K., Funahashi S., Ohtaki H., Nomura M. // *J. Mol. Liq.* 2006. Vol. 129. N 1–2. P. 18. doi 10.1016/j.molliq.2006.08.009
75. Migliorati V., Filippini A., Sessa F., Lapi A., Serva A., D'Angelo P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. P. 13058. doi 10.1039/C9CP01417A
76. Lutz O.M.D., Hofer T.S., Randolph B.R., Rode B.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2012. Vol. 536. P. 50. doi 10.1016/j.cplett.2012.03.065
77. Migliorati V., Serva A., Sessa F., Lapi A., D'Angelo P. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2018. Vol. 122. N 10. P. 2779. doi 10.1021/acs.jpcc.7b12571
78. Friesen S., Krickl S., Luger M., Nazet A., Hefter G., Buchner R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 8812. doi 10.1039/C8CP00248G
79. Inada Y., Sugata T., Ozutsumi K., Funahashi S. // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. N 8. P. 1886. doi 10.1021/ic970830m
80. Konieczna H., Lundberg D., Persson I. // *Polyhedron*. 2021. Vol. 195. P. 114961. doi 10.1016/j.poly.2020.114961
81. Rudolph W.W., Irmer G. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 40. P. 14460. doi 10.1039/c3dt51493e
82. Olszewski W., Szymański K., Zaleski P., Zajac D.A. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2011. Vol. 115. N 46. P. 13420. doi 10.1021/jp207587u
83. Semrouni D., Isley W.C., Clavaguera C., Dognon J.-P., Cramer C.J., Gagliardi L. // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. Vol. 9. N 7. P. 3062. doi 10.1021/ct400237r
84. Ahmmad B., Nishi M., Hirose F., Ohkubo T., Kuroda Y. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. N 21. P. 8264. doi 10.1039/c3cp50181g
85. Caralampio D.Z., Reeves B., Beccia M.R., Martínez J.M., Pappalardo R.R., Auwer C., Marcos E.S. // *Mol. Phys.* 2019. Vol. 117. N 22. P. 3320. doi 10.1080/00268976.2019.1650209
86. Inada Y., Funahashi S. // *Analyt. Sciences*. 1997. Vol. 13. N 3. P. 373. doi 10.2116/analsci.13.373
87. Kristiansson O., Persson I., Bobicz D., Xu D. // *Inorg. Chim. Acta*. 2003. Vol. 344. P. 15. doi 10.1016/S0020-1693(02)01322-1
88. D'Angelo P., Barone V., Chillemi G., Sanna N., Meyer-Klaucke W., Pavel N.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. N 9. P. 1958. doi 10.1021/ja015685x
89. Liu H.Y., Fang C.H., Fang Y., Zhou Y.Q., Ge H.W., Zhu F.Y., Sun P.C., Miao J.T. // *J. Mol. Model.* 2016. Vol. 22. N 1. Art. 2. doi 10.1007/s00894-015-2871-2
90. Hellquist B., Bengtsson L.A., Holmberg B., Hedman B., Persson I., Elding L.I. // *Acta Chem. Scand.* 1991. Vol. 45. N 5. P. 449. doi 10.3891/acta.chem.scand.45-0449
91. Waluyo I., Huang C., Nordlund D., Bergmann U., Weiss T.M., Pettersson L.G.M., Nilsson A. // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. N 6. P. 064513. doi 10.1063/1.3533958
92. Dalibert M., Derouault J., Granger P. // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. N 11. P. 3975. doi 10.1021/ic50225a075
93. Dalibert M., Derouault J., Granger P., Chapelle S. // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. N 3. P. 1040. doi 10.1021/ic00133a034

# Comparative Characteristics of the Nearest Environment Structural Parameters of Metal Ions in Water and Acetonitrile

P. R. Smirnov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

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

Received November 30, 2022; revised December 8, 2022; accepted December 20, 2022

The literature data of various research methods on the structural characteristics of the nearest environment of some monatomic inorganic cations in aqueous solutions and in acetonitrile under ambient conditions are summarized. A quantitative comparison of the cations first solvation shell structures in these solvents has been carried out. It is suggested that for these systems, the structure of solvation shells of cations do not depend on the solvent, but is determined only by the physicochemical nature of the ions.

**Keywords:** electrolyte solutions, structure, coordination number