

## УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ЭФИРОМ 18-КРАУН-6 В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Т.Р. Усачева, Н.Н. Куранова, Д.Н. Кабирзода, О.В. Крюкова

Татьяна Рудольфовна Усачева (ORCID 0000-0002-0840-4275)\*, Наталия Николаевна Куранова (ORCID 0000-0001-7067-6741), Ольга Валерьевна Крюкова

Кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: oxt@isuct.ru\*, kuranova\_nn@isuct.ru, olakrukova30335@gmail.com

Джовидон Нурмахмад Кабирзода (ORCID 0000-0002-6756-4906)

Кафедра фармацевтической и токсикологической химии, Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино, р. Сино, ул. Сино 29-31, Душанбе, Республика Таджикистан, 734003

E-mail: kabirov93.93@mail.ru

*Методом спектрофотометрии определены константы устойчивости комплекса никеля(II) с 18-краун-6 в водных и в водно-этанольных растворах с содержанием 0,20 и 0,30 мол. д. этанола при 298,15 К. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали в диапазоне длин волн 250-900 нм и оптических плотностей 0-4 отн. ед. В стандартную кварцевую кювету (10 мм) помещали 2 мл раствора нитрата никеля (II) с начальной концентрацией 0,13-0,15 моль/л. В качестве титранта использовали раствор 18-краун-6 с начальной концентрацией 0,30-0,40 моль/л. В ячейку добавляли 25 инъекций титранта по 50 мкл. Воду или водно-этанольный растворитель использовали в качестве раствора сравнения. Предварительно были определены коэффициенты экстинкции ионов никеля (II) для длин волн в диапазоне от 250 до 900 нм в соответствующем растворителе, которые использовались в дальнейших расчетах. С увеличением концентрации этанола наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплексной частицы  $[Ni18K6]^{2+}$ . Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования  $[Ni18K6]^{2+}$  в водно-этанольных растворах. Полученные результаты проанализированы с позиции сольватационного подхода. Изменения энергии Гиббса сольватации 18К6 при переносе из воды в водно-этанольные растворы незначительны. Изменения в сольватном состоянии  $[Ni18K6]^{2+}$  определяются изменением в сольватном состоянии  $Ni^{2+}$  ( $\Delta_r G^\circ([Ni18K6]^{2+}) \approx \Delta_r G^\circ(Ni^{2+})$ ) и демонстрируют незначительное ослабление сольватации при переходе от водных растворов к раствору с содержанием  $X(EtOH) = 0,10$  мол. д. Дальнейший рост содержания этанола в смеси приводит к усилению сольватации  $Ni^{2+}$ . В результате изменения энергии Гиббса переноса реакции имеют почти нулевые значения. Проведено сравнение полученных результатов с термодинамикой комплексообразования иона серебра (I) с 18К6 в растворителе вода-этанол.*

**Ключевые слова:** металлокомплексы, никель(II), 18-краун-6, водно-органические растворители, термодинамика комплексообразования

### Для цитирования:

Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Кабирзода Д.Н., Крюкова О.В. Устойчивость комплексов никеля(II) с эфиром 18-краун-6 в водно-этанольных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 105–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.

### For citation:

Usacheva T.R., Kuranova N.N., Kabirzoda D.N., Kryukova O.V. Stability of complexes of Ni(II) and 18-crown-6 ether in water-ethanol solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 105–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.

## STABILITY OF COMPLEXES OF Ni(II) AND 18-CROWN-6 ETHER IN WATER-ETHANOL SOLVENTS

T.R. Usacheva, N.N. Kuranova, D.N. Kabirzoda, O.V. Kryukova

Tatiana R. Usacheva (ORCID 0000-0002-0840-4275)\*, Natalia N. Kuranova (ORCID 0000-0001-7067-6741), Olga V. Kryukova

Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: oxt@isuct.ru\*, kuranova\_nn@isuct.ru, olakrukova30335@gmail.com

Dzhovidon N. Kabirzoda (ORCID 0000-0002-6756-4906)

Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry, Avicenna Tajik State Medical University, Sino dist., Sino st., 29-31, Dushanbe, Republic of Tajikistan, 734003

E-mail: kabirov93.93@mail.ru

*The stability constants of the nickel(II) complex with 18-crown-6 in aqueous and aqueous ethanol solutions with a content of 0.20 and 0.30 mole fractions of ethanol at 298.15 K. were determined by spectrophotometry. Electronic absorption spectra were recorded in the wavelength range of 250-900 nm and optical densities of 0-4 rel. units. 2 ml of nickel (II) nitrate solution with an initial concentration of 0.13-0.15 mol/l was placed in a standard quartz cuvette (10 mm). A solution of 18-crown-6 with an initial concentration of 0.30-0.40 mol/l was used as a titrant. In the cell the 25 titrant injections of 50  $\mu$ l were added. Water or a water-ethanol solvent was used as a reference solution. The extinction coefficients of nickel(II) ions were preliminarily determined for wavelengths in the range from 250 to 900 nm in the corresponding solvent, which were used in further calculations. With increasing ethanol concentration, a tendency towards a decrease in the stability of the  $[Ni18C6]^{2+}$  complex particle is observed. The solvation contributions of reagents to the Gibbs energy in the  $[Ni 18C6]^{2+}$  formation reaction in aqueous ethanol solutions have been analyzed. The obtained results were analyzed from the standpoint of the solvation approach. Changes in the Gibbs energy of 18C6 solvation at transfer from water to aqueous ethanol solvents are insignificant. Changes in the solvate state of  $[Ni 18C6]^{2+}$  are determined by a change in the solvation of  $Ni^{2+}$  ( $\Delta_r G^\circ([Ni 18C6]^{2+}) \approx \Delta_r G^\circ(Ni^{2+})$ ) and demonstrate a slight weakening of solvation during the transition from water to  $X(EtOH) = 0.10$  mole fraction. A further increase in the ethanol content in the solvent leads to an increase in the solvation of  $Ni^{2+}$ . As a result, changes in the Gibbs transfer energy of the reaction have almost zero values. The results obtained were compared with the thermodynamics of the complexation of silver (I) ion with 18C6 in a water-ethanol solvent.*

**Key words:** metal complexes, nickel(II), 18-crown-6, water-organic solvents, thermodynamics of complex formation

### ВВЕДЕНИЕ

Из всего многообразия факторов, влияющих на состав и устойчивость координационных соединений в растворах и реакцию способность участников комплексообразования, действие растворителя наиболее сильно и специфично. Природа, состав и структура растворителя являются основополагающими параметрами, определяющими устойчивость комплекса, его состав, скорость и механизм реакции комплексообразования. Большой экспериментальный материал по термодинамике сольватации иона никеля(II) и реакций его комплексообразования с лигандами аминного типа в

смесях воды с метанолом, этанолом, ацетонитрилом, ацетоном, диоксаном, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом приведен в работе [1, 2]. Сольватационный подход и представление о двойственной роли растворителя в реакциях комплексообразования использовались для обобщения экспериментальных данных о влиянии водно-органических растворителей на комплексообразование ионов d-металлов с лигандами, имеющими различные функциональные группы.

В свою очередь, целенаправленное использование бинарного растворителя, вероятно, позволит регулировать каталитическую активность за счет изменения сольватного состояния реакцион-

ных центров. Создание каталитических систем, которые объединяют в себе свойства металлокомплекса и молекул, способных к молекулярному распознаванию в воде и в водно-органических растворителях, актуально [3-5]. Макроциклы могут быть использованы для значительного увеличения скорости и селективности реакций, катализируемых металлоорганическими комплексами, для разработки новых лигандов для металлоорганического катализа в водно-органических растворителях, для стабилизации каталитически активных наночастиц металлов в растворах [6, 7]. Макроциклические молекулы - краун-эфиры обладают уникальным свойством с высокой селективностью связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной структуры, образуя комплексы типа «гость-хозяин» [4, 5, 8]. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира.

Краун-эфиры относятся к числу межфазных катализаторов, так как краун-эфиры способны образовывать комплексы, растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде [9]. Можно предположить, что разработка новых технологий получения каталитических систем на основе комплексов краун-эфиров с ионами d-металлов в водно-органических растворителях перспективна.

Никель традиционно является эффективным катализатором [10-13]. Предполагается, что Ni(II), связанный в комплекс с 18К6, будет проявлять каталитические свойства в жидкофазных процессах гидрирования. Для оценки реакционной способности иона никеля (II) в присутствии 18К6 необходима информация о термодинамических параметрах реакции образования молекулярного комплекса иона никеля (II) с 18 краун-6. В связи с этим, в данной работе определена устойчивость комплекса иона никеля (II) с 18 краун-6 в воде и в водно-этанольных растворителях:

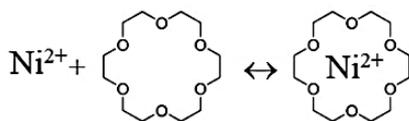


Схема  
Scheme

Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования  $[\text{Ni} 18\text{K6}]^{2+}$  в водно-этанольных растворителях. Полученные результаты проанализированы с позиции сольватационного подхода. Проведено сравнение полученных результатов с термодинамикой комплексообразования иона серебра (I) с 18К6 в растворителе вода-этанол.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом спектрофотометрии определены константы устойчивости комплекса никеля (II) с 18-краун-6 в водных и в водно-этанольных растворах с содержанием EtOH 0,20 и 0,30 мольных долей (мол.д.) при 298,15 К. Электронные спектры поглощения ионов никеля(II) и его смесей с 18К6 регистрировали на двухлучевом спектрофотометре UV-1800 («Schimadzu», США) в диапазоне длин волн 250-900 нм и оптических плотностей 0-4 отн. ед. В стандартную кварцевую кювету (10 мм) помещали 2 мл раствора нитрата никеля (II) с начальной концентрацией 0,13-0,15 моль/л. В качестве титранта использовали раствор 18-краун-6 с начальной концентрацией 0,30-0,40 моль/л. В ячейку добавляли 25 инъекций титранта по 50 мкл. Воду или водно-этанольный растворитель использовали в качестве раствора сравнения. Температуру раствора в ячейке  $298,2 \pm 0,1$  К поддерживали при помощи внешнего термостатирования (термостат LOIP LT-105a). Погрешность измерения оптической плотности не превышала 0,002 отн. ед.

Предварительно были определены коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) ионов никеля(II) для длин волн в диапазоне от 250 до 900 нм в соответствующем растворителе, которые использовались в дальнейших расчетах. Для этого снимали спектры 4-6 растворов ионов никеля (II) с различными концентрациями (от 0,087 до 0,15 моль/л) и проводили расчеты значений  $\epsilon$  с помощью программы KEV [14]. Концентрация растворов подбиралась таким образом, чтобы значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения попадало в оптимальный интервал фотометрических измерений (0,2-1,8 единиц оптической плотности).

Основываясь на имеющихся литературных данных по константе устойчивости комплекса  $[\text{Ni} 18\text{K6}]^{2+}$  ( $\lg K = 1,67$  [15]), с учетом низких значений коэффициента экстинкции ионов никеля (II) и ограничений в растворимости реагентов были рассчитаны соотношения иона металла и лиганда на

конец титрования, позволяющие получить высокий выход комплексной частицы  $[\text{Ni} 18\text{K6}]^{2+}$  (50-60%), что требовалось для получения наиболее надежных значений констант устойчивости комплекса в водно-этанольных растворителях.

При компьютерной обработке учитывалась возможность образования единственного комплекса  $[\text{Ni} 18\text{K6}]^{2+}$  состава 1:1 (1), расчет константы равновесия осуществляли на основании экспериментальных значений оптической плотности исследуемых растворов при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения (302, 395, 722 нм). Расчет констант равновесия проводили с применением программного продукта KEV [14].

Изменение оптической плотности при титровании водных растворов нитрата никеля (II) водным раствором 18К6 представлено на рис. 1. Примеры первичных экспериментальных данных спектрофотометрических титрований приведены в табл. 1, 2.

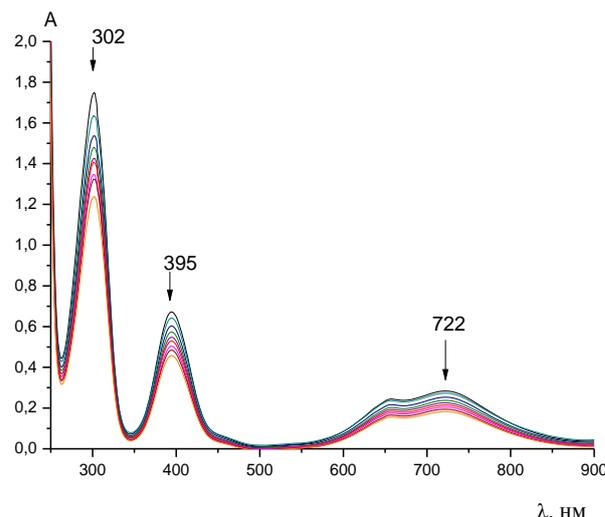


Рис. 1. Пример изменения электронных спектров поглощения водного раствора нитрата никеля (II) при титровании водным раствором 18-краун-6

Fig. 1. Example of changes in the electronic absorption spectra of an aqueous solution of nickel (II) nitrate during titration with aqueous solution of 18-crown-6

Таблица 1

Первичные экспериментальные данные по титрованию водных растворов нитрата никеля (II) раствором 18-краун-6,  $T = 298,15 \text{ K}$

Table 1. Primary experimental data on titration of aqueous solutions of nickel (II) nitrate with a solution of 18-crown-6,  $T = 298.15 \text{ K}$

A (при $\lambda = 302 \text{ нм}$ )	A (при $\lambda = 395 \text{ нм}$ )	A (при $\lambda = 722 \text{ нм}$ )	C(18K6), моль/л	C( $\text{Ni}^{2+}$ ), моль/л
1,877	0,692	0,292	0,00000	0,13550
1,774	0,671	0,286	0,00906	0,13212
1,742	0,656	0,279	0,01769	0,12905
1,768	0,645	0,273	0,02592	0,12605
1,727	0,630	0,266	0,03377	0,12318
1,683	0,617	0,261	0,04128	0,12044
1,655	0,604	0,255	0,04846	0,11783
1,616	0,591	0,251	0,05533	0,11532
1,586	0,581	0,246	0,06192	0,11292
1,557	0,568	0,241	0,06823	0,11061
1,542	0,557	0,236	0,07430	0,10840
1,512	0,550	0,231	0,08013	0,10627
1,474	0,537	0,226	0,08573	0,10423
1,443	0,527	0,222	0,09112	0,10226
1,424	0,516	0,219	0,09631	0,10037
1,393	0,509	0,218	0,10132	0,09855
1,377	0,500	0,213	0,10614	0,09679
1,344	0,490	0,207	0,11080	0,09509
1,340	0,483	0,204	0,11529	0,09345
1,306	0,474	0,200	0,11964	0,09186
1,291	0,467	0,198	0,12383	0,09033
1,269	0,459	0,195	0,12789	0,08885
1,248	0,451	0,191	0,13182	0,08742
1,231	0,446	0,190	0,13563	0,08603
1,211	0,439	0,186	0,13931	0,08470
1,192	0,436	0,184	0,14289	0,08338

Таблица 2

Первичные экспериментальные данные по титрованию раствора нитрата никеля (II) раствором 18-краун-6 (X(EtOH) = 0,3 мол.д.), T = 298,15 K

Table 2. Primary experimental data on titration of nickel (II) nitrate solution with 18-crown-6 solution (X(EtOH) = 0.3 mol.f.), T = 298.15 K

A (при $\lambda = 302$ нм)	A (при $\lambda = 395$ нм)	A (при $\lambda = 722$ нм)	C(18K6), моль/л	C(Ni <sup>2+</sup> ), моль/л
2,165	0,756	0,313	0	0,14440
2,007	0,729	0,303	0,00723	0,14088
2,070	0,712	0,295	0,01412	0,13752
1,991	0,695	0,287	0,02069	0,13433
1,960	0,678	0,280	0,02696	0,13130
1,844	0,660	0,273	0,03296	0,12840
1,703	0,640	0,266	0,03869	0,12560
1,639	0,624	0,260	0,04417	0,12290
1,634	0,610	0,254	0,04943	0,12030
1,603	0,597	0,249	0,05448	0,11790
1,649	0,588	0,243	0,05932	0,11550
1,504	0,571	0,238	0,06397	0,11330
1,479	0,560	0,233	0,06845	0,11108
1,458	0,549	0,229	0,07275	0,10898
1,437	0,539	0,224	0,07699	0,10696
1,453	0,531	0,221	0,08089	0,10502
1,406	0,522	0,216	0,08474	0,10314
1,416	0,513	0,212	0,08846	0,10133
1,385	0,504	0,208	0,09205	0,09959
1,355	0,495	0,204	0,09552	0,09790
1,325	0,485	0,201	0,09887	0,09627
1,304	0,477	0,197	0,10211	0,09469
1,308	0,471	0,194	0,10525	0,09316
1,213	0,458	0,191	0,10828	0,09168
1,224	0,453	0,187	0,11123	0,09030
1,219	0,448	0,185	0,11408	0,08886

Таблица 3

Константы устойчивости комплекса 18-краун-6 с ионами никеля (II) в водно-этанольных растворах, T = 298,15 K

Table 3. Stability constants of the 18-crown-6 complex with nickel (II) ions in aqueous-ethanol solutions, T = 298.15 K

X(EtOH), мол. д.	0,00	0,17	0,20	0,30
lgK	1,68 ± 0,3	1,65 ± 0,03 [15]	1,57 ± 0,02	1,23 ± 0,25

#### Реактивы

Соединения Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Реахим, Уральский завод химреактивов, Россия, 99%), 18-Краун-6 (Acros Organics BVBA, Бельгия, Чистота реактива > 99%) использовали без дополнительной очистки. Этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – «ректификат») очищали перегонкой при атмосферном давлении, остаточную концентрацию воды (5,3%) определяли денсиметрически и учитывали при приготовлении растворов. Растворы никеля(II) и 18К6 готовили весовым методом непосредственно перед измерениями. Навески Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 18К6 взвешивали на аналитических весах марки AUW-220D («Shimadzu», Япония), точность взвешивания составляла ±0,00005г. Для приготовления растворов использовался деаэрированный бидистиллят (κ = 1,7 μS/см, pH = 6,6).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Логарифмы констант устойчивости комплекса 18-краун-6 с ионом никеля (II) в воде и в водно-этанольных растворителях приведены в табл. 3.

С увеличением концентрации этанола наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплексной частицы [Ni 18K6]<sup>2+</sup>. В растворителе вода-этанол с содержанием этанола, превышающим 0,30 мол.д., не удалось определить надежные значения устойчивости комплекса, поскольку ограничения растворимости Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в этаноле негативно влияют на точность определения константы.

Согласно литературным данным, устойчивость комплекса [Ni 18K6]<sup>2+</sup> в метаноле 2,51±0,05

[16] и в ацетонитриле  $2,34 \pm 0,06$  [17] выше, чем в воде (табл. 3) и в диметилсульфоксиде  $1,66 \pm 0,02$  [15]. Анализ влияния состава и природы растворителей на устойчивость комплекса  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  проведен с позиции сольватационного подхода [2, 18-20].

Для данного типа анализа необходима информация о сольватационных характеристиках 18К6 и никеля(II) в растворителях  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH. Изменения энергии Гиббса переноса реагентов определяют изменение устойчивости комплекса при смене растворителя:

$$-2,303RT \lg(K^{\circ}_{\text{S1+S2}}/K^{\circ}_{\text{S1}}) = \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(18\text{K}6), \quad (2)$$

где  $K^{\circ}_{\text{S1+S2}}$  и  $K^{\circ}_{\text{S1}}$  – константы устойчивости комплекса  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  в водно-этанольном растворителе и в воде, соответственно;  $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r}}$ ,  $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+})$ ,  $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ni}^{2+})$  и  $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(18\text{K}6)$  – энергии Гиббса переноса из индивидуального растворителя в бинарный растворитель для реакции, комплекса, иона металла и лиганда.

Значительный эндотермический эффект наблюдается при переносе 18К6 из воды в водные растворы MeOH, EtOH, ацетонитрила (AN), DMSO и DMFA [21-24]. Несколько меньшая эндотермичность переноса 18К6 в AN по сравнению с другими растворителями вызвана донорно-акцепторным взаимодействием макроцикла с ацетонитрилом, приводящим к образованию прочных сольваток комплексов 18К6 с  $\text{CH}_3\text{CN}$  за счет водородных связей протонов метильной группы с кислородами макрокольца [25]. Как отмечается в [24], также возможно образование водородных связей между кислородами 18К6 и протонами метильных групп диметилсульфоксида.

Рост положительных значений изменений энергий Гиббса переноса 18К6 из воды в ее смеси с EtOH [26], свидетельствует об ослаблении сольватации 18К6 с увеличением содержания неводного компонента в растворителе. Однако почти полная компенсация вкладов энергетической ( $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$ ) и структурной составляющей ( $T\Delta_{\text{tr}}S^{\circ}$ ) в изменение энергии Гиббса сольватации 18К6, объясняет почти нулевые изменения в устойчивости сольваток комплексов 18К6 в диапазоне составов растворителя 0,00-0,20 мол.д.

Значения энергии Гиббса переноса никеля (II) из воды в водные растворы этанола экспериментально определены в работе [27]. В работах [28, 29] показано, что перенос никеля (II) из воды в водно-органические растворители (EtOH, AN, DMFA, DMSO и HMFA) во всех случаях сопровождается

стабилизацией катиона в растворе. В водно-метанольном растворителе авторы [2] обратили внимание на резкое увеличение экзотермичности сольватации никеля (II) при первых добавках спирта. Затем подобные эффекты были обнаружены и в водных растворах этанола, однако в значительно меньшей степени [30].

Динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  представлена на рис. 2. Изменения в сольватном состоянии комплексной частицы рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}) = \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r}} + \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) + \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(18\text{K}6). \quad (3)$$

Изменения энергии Гиббса сольватации 18К6 при переносе из воды в водно-этанольные растворители незначительны. Изменения в сольватном состоянии  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  определяются изменением в сольватном состоянии  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}) \approx \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ni}^{2+})$ ) и демонстрируют незначительное ослабление сольватации при переходе от воды к  $X(\text{EtOH}) = 0,10$  мол.д. до 2 кДж/моль. Дальнейший рост содержания этанола в растворителе приводит к усилению сольватации  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) = -10$  кДж/моль в растворителе состава 0,5 мол.д. этанола. В результате изменение энергии Гиббса переноса реакции имеет почти нулевые значения.

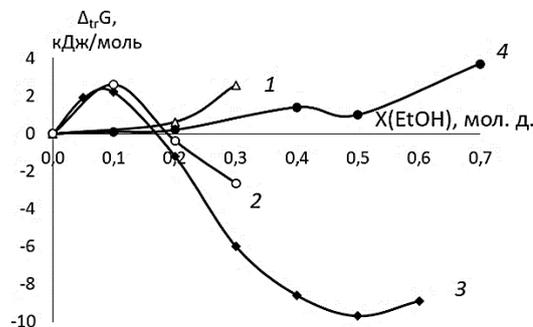


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплекса 18К6 с ионом никеля (II) (1), а также комплексной частицы  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  (2), ионов никеля(II) (3) [27] и 18К6 (4) [23] из воды в водно-этанольные растворы  
Fig. 2. Change in the Gibbs energy of transfer of the reaction of complexation of 18C6 with a nickel (II) ion (1), as well as a complex particle  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  (2), nickel(II) ions (3) [27] and 18C6 (4) [23] from water to water-ethanol solutions

Представляет интерес провести сравнение полученных в данной работе результатов с термодинамическими параметрами для родственных систем. В отличие от реакции образования комплекса  $[\text{Ni} 18\text{K}6]^{2+}$  устойчивость комплекса  $[\text{Ag} 18\text{K}6]^+$  в растворителях вода-этанол увеличивается [23].

Рост устойчивости  $[18K6 Ag]^+$  определяется ослаблением сольватации всех реагентов (рис. 3).

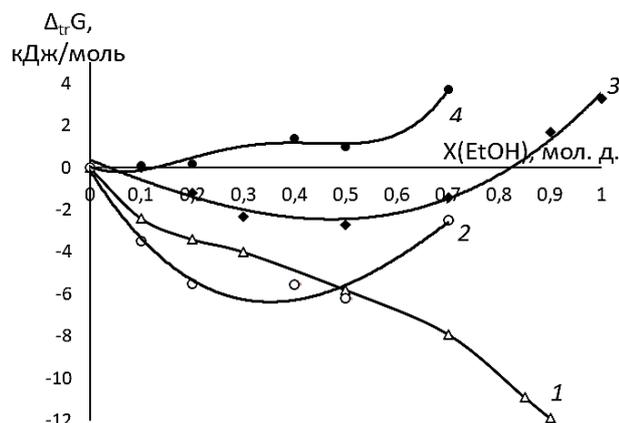


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования 18K6 с ионом серебра (I) [23] (1), а также комплексной частицы  $[Ag 18K6]^+$  (2), ионов серебра (I) (3) [29] и 18K6 (4) [26] из воды в водно-этанольные растворы  
Fig. 3. Change in the Gibbs energy of the transfer of the complexation reaction of 18C6 with a silver (I) ion (1) [23], as well as a complex particle  $[Ag 18K6]^+$  (2), silver (I) ions (3) [29] and 18C6 (4) [26] from water to water-ethanol solutions

Изменение в сольватном состоянии комплексной частицы ( $\Delta_t G^\circ([Ag 18K6]^+)$ ), рассчитанное по уравнению, аналогичному уравнению 3, отличается от  $\Delta_t G^\circ(Ag^+)$ : комплексная частица сольватирована сильнее, чем ион-комплексообразователь. Однако тенденция ослабления сольватации

$[Ag 18K6]^+$  с ростом содержания этанола симбатна  $\Delta_t G^\circ(Ag^+)$ . Различное влияние водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов  $[Ag 18K6]^+$  и  $[Ni18K6]^{2+}$  обусловлено различием в сольватном состоянии катионов – комплексообразователей: ион серебра (I) сольватирован слабее, чем ион никеля(II).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526> с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ при поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант № 075-15-2021-671).

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>, using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of ISUCT with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant No. 075-15-2021-671).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шарнин В.А., Усачева Т.Р. Термодинамическая характеристика хелатного эффекта при комплексообразовании ионов d-металлов с аминами в неводных средах. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 4. С. 488-494. DOI: 10.31857/S0044453722040288.
2. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александрийский В.В. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: Ленанд. 2019. 304 с.
3. Senra D., Malta L.F.B., Aguiar L.C.S., Simas A.B.C., Antunes O.A.C. Catalytic Applications of Heterogeneous Systems Based on Cyclodextrins. *Curr. Org. Chem.* 2010. V. 14. P. 1337-1355. DOI: 10.2174/138527210791616939.
4. Hapiot F., Ponchel A., Tilloy S., Monflier E. Cyclodextrins and their applications in aqueous-phase metal-catalyzed reactions. *C.R. Chimie*. 2011. V. 14. N 2-3. P. 149-166. DOI: 10.1016/j.crci.2010.04.003.
5. Мирходжаев У.З. Мембраноактивные краун-эфирсы. Beau Bassin. 2018. 216 с.
6. Atwood J.L. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*. Elsevier. 2017. 4568 p.
7. Prozorov D.A., Afineevskiy A.V., Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. Heterogenized Platinum Group Metal Porphyrinates: Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation Reactions. *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. N 2. P. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.

#### REFERENCES

1. Sharnin V.A., Usacheva T.R. Thermodynamic characterization of the chelate effect in the complexation of d-metal ions and amines in nonaqueous media. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. N 4. P. 704-709. DOI: 10.1134/S0036024422040276.
2. Sharnin V.A., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., Gamov G.G., Aleksandriiskii V.V. Complex formation in nonaqueous media: A solvation approach to describing the role of the solvent. M.: Lenand. 2020. 496 p. (in Russian).
3. Senra D., Malta L.F.B., Aguiar L.C.S., Simas A.B.C., Antunes O.A.C. Catalytic Applications of Heterogeneous Systems Based on Cyclodextrins. *Curr. Org. Chem.* 2010. V. 14. P. 1337-1355. DOI: 10.2174/138527210791616939.
4. Hapiot F., Ponchel A., Tilloy S., Monflier E. Cyclodextrins and their applications in aqueous-phase metal-catalyzed reactions. *C.R. Chimie*. 2011. V. 14. N 2-3. P. 149-166. DOI: 10.1016/j.crci.2010.04.003.
5. Mirkhodjaev U.Z. Membrane-active crown ethers. Beau Bassin. 2018. 216 p. (in Russian).
6. Atwood J.L. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*. Elsevier. 2017. 4568 p.
7. Prozorov D.A., Afineevskiy A.V., Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. Heterogenized Platinum Group Metal Porphyrinates: Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation Reactions. *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. N 2. P. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.

8. **Арсланов В.В.** Нанотехнология. Коллоидная и супрамолекулярная химия: Энциклопедический справочник. URSS. 2019. 400 с.
9. **Кузнецова И.М., Харлампики Х.Э., Иванов В.Г., Чиркунов Э.В.** Методология проектирования химико-технологических процессов. СПб.: Лань. 2013. 448 с.
10. **Tasker S.Z., Standley E.A., Jamison T.F.** Recent advances in homogeneous nickel catalysis. *Nature*. 2014. V. 509. P. 299–309. DOI: 10.1038/nature13274.
11. **Афинецкий А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н.** Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: Бук. 2018. 316 с.
12. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля. *Журн. физич. химии*. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763.
13. **Койфман О.И., Барбов А.В., Гостикин В.П., Комаров А.А., Лefeldова О.В., Меркин А.А., Немцева М.П., Романенко Ю.Е., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю.** Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2015. 519 с.
14. **Meshkov A.N., Gamov G.A.** KEV: A free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV–Vis and potentiometric data. *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200-205. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
15. **Ijeri V.S. Srivastava A.K.** The Complexation Behavior of Crown Ethers with Some Divalent Transition Metal and Silver Ions in a 40%(v/v) Ethanol+Water Medium. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 4. P.943-947. DOI: 10.1002/1099-0682(200104)2001:4<943::AID-EJIC943>3.0.CO;2-N5.
16. **Chen L., Bos M., Grootenhuys P.D.J., Christenhusz A., Hoogendam E., Reinhoudt D.N., Van Der Linden W.E.** Stability constants for some divalent metal ion/crown ether complexes in methanol determined by polarography and conductometry. *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 201. P. 117-125. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85330-1.
17. **Shamsipur M., Madrakian T.** Competitive lithium-7 NMR study of the complexation of some alkaline earth and transition metal ions with 18-crown-6 in acetonitrile and its 50:50 mixtures with nitrobenzene and nitroethane. *Polyhedron*. 2000. V. 19. N 14. P. 1681-1685. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00417-4.
18. **Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н., Завалишин М.Н., Кабилов Д.Н., Алистер Д.А., Граждан К.В., Гущина А.С., Исаева В.А., Кашина О.В., Кузьмина И.А., Тукумова Н.В., Шарнин В.А.** Термодинамика реакций межмолекулярных взаимодействий биомолекул в воде и водно-органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 59-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
19. **Куранова Н.Н., Усачева Т.Р., Алистер Д.А., Кушнир Р.А.** Влияние растворителей H<sub>2</sub>O-EtOH и H<sub>2</sub>O-DMSO на сольватацию  $\gamma$ -циклодекстрина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 77-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6697.
20. **Усачева Т.Р., Белова Н.В., Сатурина Е.В., Крутова О.Н., Луканов М.М., Павлова Э.А.** Термодинамика комплексообразования с 18-краун-6 с l-карнозином и его конформационный анализ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 21-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6781.
8. **Arslanov V.V.** Nanotechnology. Colloidal and supramolecular chemistry: Encyclopedic reference book. URSS. 2019. 400 p. (in Russian).
9. **Kuznetsova I.M., Kharlampidi Kh.E., Ivanov V.G., Chirkunov E.V.** Methodology for designing chemical technological processes. SPb.: Lan. 2013. 448 p. (in Russian).
10. **Tasker S.Z., Standley E.A., Jamison T.F.** Recent advances in homogeneous nickel catalysis. *Nature*. 2014. V. 509. P. 299–309. DOI: 10.1038/nature13274.
11. **Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N.** Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Kazan: Buk. 2018. 316 p. (in Russian).
12. **Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V.** Effects of the nature and composition of the solvent on the thermodynamic characteristics of the individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 84. N 9. P. 1605-1610. DOI: 10.1134/S0036024410090281
13. **Koifman O.I., Barbov A.V., Gostikin V.P., Komarov A.A., Lefedova O.V., Merkin A.A., Nemtseva M.P., Romanenko Yu.E., Ulitin M.V., Sharonov N.Yu.** Theory and practice of liquid-phase hydrogenation processes of substituted nitrobenzenes. Ed. O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2015. 519 p. (in Russian).
14. **Meshkov A.N., Gamov G.A.** KEV: A free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV–Vis and potentiometric data. *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200-205. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
15. **Ijeri V.S. Srivastava A.K.** The Complexation Behavior of Crown Ethers with Some Divalent Transition Metal and Silver Ions in a 40%(v/v) Ethanol+Water Medium. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 4. P.943-947. DOI: 10.1002/1099-0682(200104)2001:4<943::AID-EJIC943>3.0.CO;2-N5.
16. **Chen L., Bos M., Grootenhuys P.D.J., Christenhusz A., Hoogendam E., Reinhoudt D.N., Van Der Linden W.E.** Stability constants for some divalent metal ion/crown ether complexes in methanol determined by polarography and conductometry. *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 201. P. 117-125. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85330-1.
17. **Shamsipur M., Madrakian T.** Competitive lithium-7 NMR study of the complexation of some alkaline earth and transition metal ions with 18-crown-6 in acetonitrile and its 50:50 mixtures with nitrobenzene and nitroethane. *Polyhedron*. 2000. V. 19. N 14. P. 1681-1685. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00417-4.
18. **Usacheva T.R., Gamov G.A., Kuranova N.N., Zavalishin M.N., Kabirov D.N., Alister D.A., Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Isaeva V.A., Kashina O.V., Kuzmina I.A., Tukumova N.V., Sharnin V.A.** Thermodynamics of intermolecular inter action reactions of biomolecules in water and water-organic solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 59-75 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
19. **Kuranova N.N., Usacheva T.R., Alister D.A., Kushnir R.A.** Effect of the H<sub>2</sub>O-EtOH and H<sub>2</sub>O-DMSO solvents on the  $\gamma$ -cyclodextrin solvat ion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. С. 77-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6697.
20. **Usacheva T.R., Belova N.V., Saturina E.V., Krutova O.N., Lukanov M.M., Pavlova E.A.** Thermodynamics of complexation with 18-crown-6 with l-carnosine and its conformational analysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 21-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6781.

21. Ларина О.В., Керн А.П., Бондарев Н.В. Калориметрическое исследование комплексообразования иона Na<sup>+</sup> с 18-краун-6 эфиром в смесях вода-метанол. *Журн. общ. химии*. 1997. Т. 67. № 9. С. 1439–1442.
21. Larina O.V., Kern A.P., Bondarev N.V. Calorimetric study of the complexation of Na<sup>+</sup> ion with 18-crown-6 ether in water-methanol mixtures. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. N 9. P. 1351–1354.
22. Ельцов С.В., Керн А.П., Жолновач А.М., Бондарев Н.В. Влияние растворителя вода-ацетонитрил на энергетику комплексообразования ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> с 18-краун-6 и дбензо-18-краун-6 эфирами. *Журн. общ. химии*. 1997. Т. 67. № 9. С. 1430–1437.
22. Eltsov S.V., Kern A.P., Zholnovach A.M., Bondarev N.V. Effect of the water-acetonitrile solvent on the energetics of complexation of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 ethers. *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. N 9. P. 1342–1350.
23. Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Гжейдзяк А. Термодинамика комплексообразования серебра (I) с 18-краун-6 в водно-диметилсульфоксидных и водно-этанольных растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 87–89.
23. Usacheva T.R., Ledenkov S.F., Sharnin V.A., Gzheidzyak A. Thermodynamics of complexation of silver (I) with 18-crown-6 in aqueous dimethyl sulfoxide and aqueous ethanol solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2000. V. 43. N 5. P. 87–89 (in Russian).
24. Józwiak M. Thermochemical behaviour of crown ethers in the mixtures of water with organic solvents. Part V. Enthalpy of solution of 12-crown-4 and 18-crown-6 ethers in the mixtures of water with dimethylsulfoxide or N,N-dimethylformamide at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2003. V. 107. N 1–3. P. 169–183. DOI: 10.1016/S0167-7322(03)00148-X.
24. Józwiak M. Thermochemical behaviour of crown ethers in the mixtures of water with organic solvents. Part V. Enthalpy of solution of 12-crown-4 and 18-crown-6 ethers in the mixtures of water with dimethylsulfoxide or N,N-dimethylformamide at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2003. V. 107. N 1–3. P. 169–183. DOI: 10.1016/S0167-7322(03)00148-X.
25. Зубынин А.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И. Сольватация эфира 18-краун-6 в ацетонитриле, метаноле и воде. *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. № 8. С. 1718–1720.
25. Zubynin A.V., Barannikov V.P., Vyugin A.I. Solvation of 18-crown-6 ether in acetonitrile, methanol and water. *Zhurn. Fizich. Khimii*. 1993. V. 67. N 8. P. 1718–1720 (in Russian).
26. Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Джумашева М.О., Сидоренко Н.С., Шарнин В.А. Термодинамика сольватации эфира 18-краун-6 в бинарной смеси вода-этанол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 51–54.
26. Usacheva T.R., Kuzmina I.A., Dzhumasheva M.O., Sidorenko N.S., Sharnin V.A. Thermodynamics of solvation of 18-crown-6 ester in a binary water-ethanol mixture. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 12. P. 51–54 (in Russian).
27. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. Изменение свободной энергии реакции комплексообразования никеля(II) с аммиаком и ее участников в системе вода-этанол. *Коорд. химия*. 1983. Т. 9. № 3. С. 391–395.
27. Nevsky A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A. Change in the free energy of the reaction of complexation of nickel(II) with ammonia and its participants in the water-ethanol system. *Zhurn. Koord. Khim.* 1983. V. 9. N 3. P. 391–395 (in Russian).
28. Девятков Ф.В., Сафина В.Ф., Лазарева Л.Г., Сальников Ю.И. Сольватное состояние катионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в смесях вода-дипольный апротонный растворитель. *Журн. неорг. химии*. 1993. Т. 38. № 6. С. 1085–1088.
28. Devyatov F.V., Safina V.F., Lazareva L.G., Salnikov Yu.I. Solvation state of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) cations in water-dipolar aprotic solvent mixtures. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1993. V. 38. N 6. P. 1085–1088. (in Russian).
29. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 3. P. 819–852. DOI: 10.1021/cr980144k.
29. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 3. P. 819–852. DOI: 10.1021/cr980144k.
30. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. Enthalpies and Entropies of Transfer of Electrolytes and Ions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 2773–2836. DOI: 10.1021/cr010031s.
30. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. Enthalpies and Entropies of Transfer of Electrolytes and Ions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 2773–2836. DOI: 10.1021/cr010031s.

Поступила в редакцию 02.02.2024

Принята к опубликованию 21.05.2024

Received 02.02.2024

Accepted 21.05.2024