

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Ni (II) С КРАУН-ЭФИРОМ 1-АЗА-18-КРАУН-6, НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ И АКТИВНЫЙ γ -Al₂O₃, В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Т.Р. Усачева, Н.Н. Куранова, Е.С. Буслаева, Р.А. Кушнир,
Е.П. Смирнов, Ю.Е. Романенко, Дин Липин**

Татьяна Рудольфовна Усачева (ORCID 0000-0002-0840-4275)*, Наталия Николаевна Куранова (ORCID 0000-0001-7067-6741), Роман Андреевич Кушнир

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

E-mail: oxt@isuct.ru*, kuranova_nn@isuct.ru, kushnir.chem@gmail.com

Евгения Сергеевна Буслаева, Егор Павлович Смирнов, Юрий Евгеньевич Романенко (ORCID 0000-0002-9551-9010)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: evgeniabuslaeva6902@yandex.ru, smirnov12egor@mail.ru, romanenko@isuct.ru

Липин Дин

Школа химии и химической инженерии Педагогического университета Шэньси, Западная улица Чанъань, 620, Сиань, Шэньси, Китай, 710119

E-mail: dinglp33@snnu.edu.cn

Методом одностадийной пропитки поверхности носителя (силикагеля и активного γ -Al₂O₃) раствором этанола, содержащим 1-Аза-18-краун-6, Ni²⁺ и комплекс [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺, с последующим фильтрованием носителя была проведена модификация готового промышленного γ -Al₂O₃ и силикагеля. Каталитические свойства полученных образцов проверяли в реакции жидкофазного гидрирования кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты. Каталитическое гидрирование диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) проводилось в 5 системах растворителей: вода, вода + этанол (40 об%, этанола), этанол, вода + диметилсульфоксид (40 об.%, ДМСО), ДМСО. На каталитическую активность проверялся как комплекс 1-Аза-18-краун-6 с Ni(NO₃)₂ в растворе, так и нанесенный на поверхность носителя: силикагеля и оксида алюминия. Предварительное нанесение комплекса [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺ на твердый носитель или практически не оказывало влияния на активность (спиртовые растворы), или существенно повышало скорость гидрирования (водный раствор). Незначительное увеличение скорости на обоих носителях отмечено при переходе от бинарного растворителя вода+диметилсульфоксид к индивидуальному диметилсульфоксиду. В отсутствие носителя скорость монотонно уменьшается с ростом концентрации ДМСО в растворителе. Установлено, что комплекс [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺, нанесенный на γ -Al₂O₃, в водном растворе проявляет наилучшую каталитическую активность и, следовательно, наиболее перспективен для использования в каталитических процессах гидрирования. Кроме этого, комплекс, гетерогенизированный на γ -Al₂O₃, обладает каталитическими свойствами, значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы. Использование бинарных водно-органических растворителей, а также индивидуальных этанола и ДМСО не способствуют росту активности катализатора на основе [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺ по сравнению с водой, что, вероятно, связано с усилением сольватации иона никеля при переходе от воды к бинарным растворителям. В случае образования комплекса [Ni 18-краун-6]²⁺ реализуется «криптанное допущение»,

позволяющее оценить изменения сольватного состояния короната на основе изменения в сольватном состоянии иона-комплексобразователя. В связи с этим можно предположить, что и изменение энергии Гиббса сольватации комплексной частицы $[Ni\ 1\text{-Aza-18-краун-6}]^{2+}$ определяется изменениями энергии Гиббса иона никеля (II).

Ключевые слова: 1-Аза-18-краун-6, никель (II), комплекс, нанесенный катализатор, жидкофазное гидрирование

**CATALYTIC PROPERTIES OF THE Ni (II) COMPLEX WITH CROWN ETHER
1-AZA-18-CROWN-6 DEPOSITED ON SILICA GEL AND ACTIVE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
IN THE HYDROGENATION REACTION OF MALEIC ACID DIETHYL ETHER
IN AQUEOUS ORGANIC SOLVENTS**

**T.R. Usacheva, N.N. Kuranova, E.S. Buslaeva, R.A. Kushnir,
E.P. Smirnov, Yu.E. Romanenko, Ding Liping**

Tatiana R. Usacheva (ORCID 0000-0002-0840-4275)*, Natalia N. Kuranova (ORCID 0000-0001-7067-6741), Roman A. Kushnir

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, kushnir.chem@gmail.com

Evgenia S. Buslaeva, Egor P. Smirnov, Yuri E. Romanenko (ORCID 0000-0002-9551-9010)

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for the Processing of Hydrocarbon Raw Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: evgeniabuslaeva6902@yandex.ru, smirnov12egor@mail.ru, romanenko@isuct.ru

Liping Ding

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, 620 West Chang'an Street, Xi'an, Shaanxi, P. R. China, 710119

E-mail: dinglp33@snnu.edu.cn

A modification of the finished industrial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and silica gel was carried out by single-stage impregnation of the surface of the carrier (silica gel and active $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) with an ethanol solution containing 1-Aza-18-crown-6, Ni^{2+} and the $[Ni\ 1\text{-Aza-18-crown-6}]^{2+}$ complex, followed by filtration of the carrier. The catalytic properties of the obtained samples were tested in the reaction of liquid-phase reduction of a multiple carbon bond in a molecule of diethyl maleate. Catalytic hydrogenation of diethyl maleate was carried out in 5 solvent systems: water, water + ethanol (40 vol%), ethanol, aqueous dimethylsulfoxide (40 vol. %), dimethyl sulfoxide. Catalytic activities were tested using a complex of 1-Aza-18-crown-6 with $Ni(NO_3)_2$ in solution, and that deposited on the surface of a carrier: silica gel and aluminum oxide. Preliminary application of the $[Ni\ 1\text{-Aza-18-crown-6}]^{2+}$ complex to a solid carrier either had practically no effect on activity (alcoholic solutions) or significantly increased the hydrogenation efficiency (aqueous solution). A slight increase in the hydrogenation activity on both carriers was noted during the transition from the solvent water + dimethyl sulfoxide to dimethyl sulfoxide. In the absence of a carrier, the activity decreases monotonously with increasing dimethyl sulfoxide concentration in the solvent. It has been established that the $[Ni\ 1\text{-Aza-18-crown-6}]^{2+}$ complex deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in an aqueous solution exhibits the best catalytic activity and, therefore, is the most promising for use in catalytic hydrogenation processes. In addition, the complex heterogenized on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has catalytic properties significantly superior to heterogeneous porphyrinates of platinum group metals under similar conditions. The use of binary water-organic solvents, as well as individual ethanol and dimethylsulfoxide, does not contribute to the growth of the activity of the catalyst based on $[Ni\ 1\text{-Aza-18-crown-6}]^{2+}$ compared

with water, which is probably due to increased solvation of the nickel ion when moving from water to binary solvents. In the case of the formation of the $[Ni\ 18\text{-crown-}6]^{2+}$ complex, a “cryptate assumption” is implemented, which makes it possible to estimate changes in the solvate state of the coronate based on changes in the solvate state of the complexing ion. In this regard, it can be assumed that the change in the Gibbs energy of solvation of the complex particle $[Ni\ 1\text{-Aza-}18\text{-crown-}6]^{2+}$ is determined by changes in the Gibbs energy of the nickel (II) ion.

Keywords: 1-Aza-18-crown-6, nickel(II), complex, supported catalyst, liquid-phase hydrogenation

Для цитирования:

Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Буслаева Е.С., Кушнир Р.А., Смирнов Е.П., Романенко Ю.Е., Дин Липин Каталитические свойства комплекса Ni (II) с краун-эфиром 1-Аза-18-краун-6, нанесенного на силикагель и активный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты в водно-органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 41–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7223.

For citation:

Usacheva T.R., Kuranova N.N., Buslaeva E.S., Kushnir R.A., Smirnov E.P., Romanenko Yu.E., Ding Liping Catalytic properties of the Ni (II) complex with crown ether 1-Aza-18-crown-6 deposited on silica gel and active $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the hydrogenation reaction of maleic acid diethyl ether in aqueous organic solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 41–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7223.

ВВЕДЕНИЕ

Присоединение водорода к ненасыщенным углерод – углеродным связям представляет собой одну из ключевых реакций в органическом синтезе. Распространенность процессов гидрирования в промышленности обуславливает необходимость разработки новых технологий для увеличения их эффективности, в том числе за счет использования новых катализаторов. Используемые в промышленности гетерогенные катализаторы, хотя и обладают стабильностью и легкостью отделения от продуктов реакции, обычно характеризуются низкой активностью и селективностью, требуя строгого соблюдения технологических режимов. Гомогенные катализаторы отличаются высокой активностью и селективностью благодаря разнообразию органических лигандов, обладающих каталитическими свойствами как индивидуальные вещества, так и в составе металлокомплексов. Однако их использование ограничено высокой стоимостью, сложностью синтеза, низкой стабильностью, отсутствием возможности регенерации, а также сложностью отделения от продукта [1-4].

В связи с этим, одной из основных научно-прикладных проблем является разработка новых катализаторов. Особый интерес вызывают высоко-селективные катализаторы, в той или иной степени моделирующие природные ферменты. В настоящее время возрастает интерес исследователей к макрогетероциклическим соединениям и их каталитическим свойствам [5-8].

Некоторые координационные соединения, например, фталоцианинаты и порфирины переходных металлов эффективны в качестве катализаторов реакций окисления-восстановления [9, 10]. Металлопорфирины активно используются в реакциях окисления сероводорода, меркаптанов и других соединений типа R-SH кислородом воздуха [11]. Авторами [12] установлено, что при восстановлении нитрит-иона в присутствии тетрасульфопталоцианина железа состав продуктов реакции зависит от природы восстановителя.

Ковалентные триазиновые каркасы на основе металлопорфирина используются для эффективного фотокаталитического циклоприсоединения CO_2 в условиях окружающей среды [13].

Известны каталитические свойства синтезированных металлопорфиринов в реакции эпокси-дирования непредельных алкенов и получены их дикислородные аддукты [14].

При исследовании супероксидного катализа металлокомплексами порфиринов и фталоцианинов установлено, что снижение скорости каталитического процесса при добавлении сильных комплексообразователей указывает на протекание внутрисферных реакций, что должно быть учтено при использовании каталитических свойств данных соединений [15].

Как известно, благодаря структуре и свойствам краун-эфиры находят применение в качестве межфазных катализаторов органических реакций и химических процессов, сокатализаторов и промотирующих добавок. При этом краун-эфиры проявляют способность к избирательному комплексооб-

разованию [16, 17]. В литературе приводятся результаты исследований каталитических свойств краун-эфиров и их металлокомплексов в различных процессах [18-20].

Так, например, в работах [21, 22] в условиях межфазного катализа в присутствии краун-эфиров исследованы реакции дегидрогалогенирования галоидных соединений и окисления исходных спиртов и предложен простой, эффективный и новый способ для получения диеновых соединений и насыщенных органических азидов. Катализаторы на основе краун-эфиров с комплексом бора $B(C_6F_5)_3$ или родия показали активность при гидрировании циннаматов щелочных металлов [23], двойной связи $>C=C<$ [24], α -ариленамидов [25]. Комплексы краун-эфиров с ионами переходных металлов могут служить эффективными лигандами для дегидрирования муравьиной кислоты, что подтвердили масс-спектрометрические эксперименты и теоретические расчеты [26].

Целью настоящей работы являлось выявление каталитических свойств комплекса никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6, нанесенного на поверхность силикагеля и $\gamma-Al_2O_3$, в реакции гидрирования кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты в различных растворителях (в жидкой фазе).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали 1-Аза-18-краун-6 (1-Аза-18-краун-6, рис. 1) с массовой долей более 97% производства leyan.com.cn (CAS 33941-15-0); $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ производства ЗАО Мосреактив ("х.ч."). Навески $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 1-Аза-18-краун-6 взвешивали на аналитических весах марки AUW-220D («Shimadzu», Япония), точность взвешивания составляла $\pm 0,00005$ г. Для приготовления растворов использовался этанол производства ООО «Константа-фарм М» с массовым содержанием $EtOH$ 95% и диметилсульфоксид производства АО «ЭКОС-1» с массовым содержанием ДМСО 99,5%.

Приготовление катализатора проводилось путем одностадийной пропитки в течение 24 ч при комнатной температуре поверхности носителя растворами комплекса никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6. Начальная концентрация 1-Аза-18-краун-6 составляла 1 ммоль/л, начальная концентрация ионов никеля (II) составляла 3 ммоль/л. Пропитанный носитель отделяли от раствора фильтрованием и сушили в мягких условиях ($t \approx 30^\circ C$), чтобы избежать возможного плавления 1-Аза-18-краун-6.

В качестве носителей были использованы:

1. Силикагель (производство «Scientific Adsorbents»), размер частиц 63-200 мкм;
2. Активный $\gamma-Al_2O_3$ (производство ООО «Щелковский катализаторный завод»), размер частиц менее 200 мкм, удельная поверхность $480\text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,75\text{ см}^3/\text{г}$ (60 Å).

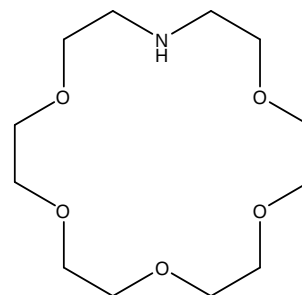
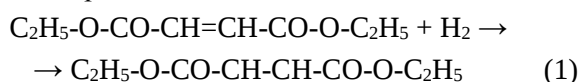


Рис. 1. Структурная формула 1-Аза-18-краун-6
Fig. 1. Structural formula 1-Aza-18-crown-6

Каталитические свойства полученных образцов проверяли в реакции жидкофазного гидрирования кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). ДЭМК был выбран в качестве акцептора водорода, так как механизм и кинетика его гидрирования на различных катализаторах достаточно хорошо изучены, а в процессе гидрирования практически отсутствуют промежуточные и побочные продукты [10, 27].

Реакция гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) в диэтиловый эфир янтарной кислоты (ДЭЯК) может быть записана следующим образом:



Зная начальную концентрацию ДЭМК и объем поглощенного водорода, можно рассчитать текущие концентрации ДЭМК в растворе.

Исследования кинетических закономерностей проводили статическим методом в полупроточном реакторе (рис. 2) с интенсивным перемешиванием жидкой фазы ~ 50 об/с, конструкция которого позволяла измерять скорость реакции по объему поглощенного водорода. Гидрирование изучали при атмосферном давлении водорода и температуре 303 ± 1 К.

На рис. 2 приведена схема установки жидкофазного гидрирования, предназначенной для проведения кинетических опытов при атмосферном давлении водорода. Стекланный реактор 1 был снабжен герметичной крышкой и рубашкой, которая позволяла поддерживать температуру в ходе реак-

ции с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Перемешивание реакционной среды осуществляли с помощью магнитной мешалки. Магнитная мешалка 2 с регулируемым числом оборотов позволяла проводить опыты при скоростях перемешивания $15 - 50\text{ c}^{-1}$.

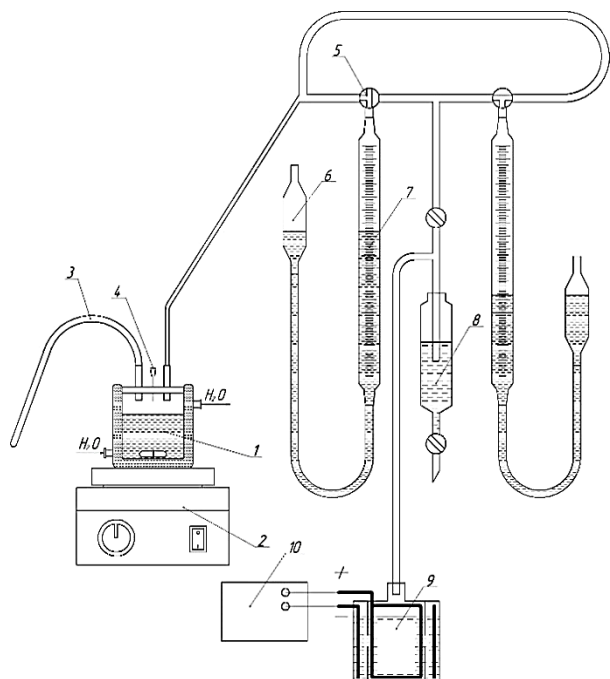


Рис. 2. Каталитическая установка для исследования кинетических закономерностей жидкофазного гидрирования: 1 - реактор гидрирования; 2 - магнитная мешалка; 3 - штуцер отвода газа; 4 - штуцер ввода гидрируемого соединения; 5 - трехходовые краны, регулирующие газовые потоки и подачу водорода в реактор; 6 - уравнивательные склянки; 7 - измерительные газовые бюретки; 8 - газовые линии; 9 - электролизер колокольного типа с кольцевыми электродами для получения водорода; 10 - источник питания электролизера

Fig. 2. Catalytic setup for studying the kinetic regularities of liquid-phase hydrogenation: 1 - hydrogenation reactor; 2 - magnetic stirrer; 3 - gas outlet nipple; 4 - nipple for introducing the compound to be hydrogenated; 5 - three-way valves regulating gas flows and hydrogen supply to the reactor; 6 - equalizing flasks; 7 - measuring gas burettes; 8 - gas lines; 9 - bell-type electrolyzer with ring electrodes for obtaining hydrogen; 10 - power source for the electrolyzer

Подачу известного количества $0,5\text{ г}$ жидкого гидрируемого соединения производили через штуцер с иглой. Конструкция реактора предусматривала возможность отбора проб реакционной среды с помощью иглы с фильтром без прекращения реакции.

Водород из электролизера 9 подавали в реактор через систему трехходовых кранов 5, регулирующих направление газовых потоков. Подключенные к реактору бюретки 7 позволяли непрерывно измерять количество поглощенного в реакции водорода с погрешностью не выше $0,4\text{ см}^3$ на

100 см^3 газа. Подачу и отвод водорода при продувках реакционной системы и гидрировании проводили по линиям 8. Отвод водорода при продувке производили через емкость, заполненную водой для предотвращения контакта газовой фазы реактора с атмосферным кислородом. Опыт прекращали, если наблюдаемые скорости поглощения водорода не превышали $0,1\text{ мл/мин}$.

Предварительно в реактор загружали растворитель и катализатор, насыщали их водородом. После этого вводили ДЭМК и проводили эксперимент при непрерывной подаче в реактор водорода. Условия проведения эксперимента исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции, а используемый диапазон концентраций исходного соединения обеспечивал высокие скорости насыщения раствора водородом [28]. В ходе эксперимента волюмометрическим методом измеряли объем поглощенного водорода, который количественно отражал всю совокупность каталитических превращений. Обработка экспериментальных данных позволяла получить кинетические кривые реакций и рассчитать наблюдаемые скорости и константы скорости реакций гидрирования по водороду с погрешностью $3,5 - 7\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования [29] показали, что каталитической активностью в реакциях жидкофазного гидрирования в водном растворе обладали только образцы нанесенных на силикагель комплексов 1-Аза-18-краун-6 и никеля(II) с массовой долей $\sim 0,03\%$. Лучше всего реакция описывается уравнением первого порядка, константа скорости реакции составляет $5,889 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$. Здесь необходимо уточнить, что так как давление водорода в системе постоянно, а скорость перемешивания реакционной среды достаточна [28], чтобы скорость массопереноса водорода из газовой фазы была существенно выше скорости реакции, то можно обоснованно утверждать, что концентрация водорода в растворе постоянна и не оказывает влияния на скорость реакции. Таким образом, рассчитанный первый порядок относится именно к концентрации ДЭМК.

Гидрирование ДЭМК на комплексе $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$ проводилось в 5 системах растворителей: вода, вода + этанол (40 об% EtOH), этанол, вода + ДМСО (40 об% ДМСО), ДМСО. На каталитическую активность проверялся как комплекс в жидком виде, так и предварительно нанесенный на поверхность носителя: силикагеля (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3).

Начальные скорости реакции гидрирования были получены экстраполяцией зависимости «степень превращения α – скорость реакции g », на шкалу ординат для степеней превращения исходного соединения 0 – 0,05. Полученные данные приведены на рис. 3.

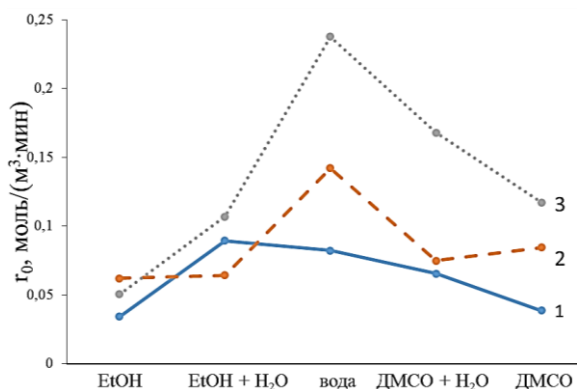


Рис. 3. Начальные скорости реакции (r_0 , моль/(м³·мин)) гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на комплексе [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺: 1- без носителя, 2- SiO₂, 3- Al₂O₃
Fig. 3. Initial reaction rates (r_0 , mol/(m³·min)) of the hydrogenation of diethyl maleate on the catalyst system [Ni 1-Aza-18-crown-6]²⁺: 1- without carrier, 2- SiO₂, 3- Al₂O₃

Наибольшая активность гидрирования ДЭМК зафиксирована в водном растворе. Предварительное нанесение комплекса [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺ на твердый носитель или практически не оказывало влияния на активность (спиртовые растворы), или существенно повышало скорость гидрирования (водный раствор).

Экспериментальные данные линеаризуются в координатах первого порядка ($\ln(C) - \tau$) с величиной достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$. Полученные константы скорости проиллюстрированы на рис. 4.

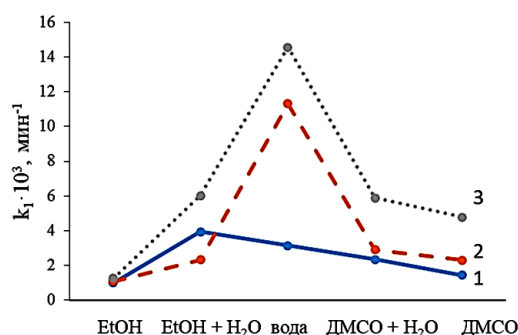


Рис. 4. Константы скорости первого порядка (k_1 , мин⁻¹) реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на комплексе [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺: 1- без носителя, 2- SiO₂, 3- Al₂O₃
Fig. 4. Rate constants of the first order (k_1 , min⁻¹) rates of the hydrogenation of diethyl maleate on the catalyst system [Ni Aza-18-crown-6]²⁺: 1- without carrier, 2- SiO₂, 3- Al₂O₃

Комплекс 1-Аза-18-краун-6 с Ni(NO₃)₂, нанесенный на оксид алюминия, в водном растворе проявляет наилучшую каталитическую активность и, следовательно, может рассматриваться как наиболее перспективный для использования в каталитических процессах гидрирования. Кроме этого, комплекс никеля(II) с 1-Аза-18-краун-6, нанесенный на γ -Al₂O₃, обладает каталитическими свойствами, значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы. Нанесенный на силикагель комплекс никеля(II) с 1-Аза-18-краун-6 проявил меньшую каталитическую активность в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты в данных экспериментальных условиях.

Использование бинарных водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей, а также индивидуальных этанола и диметилсульфоксида не способствуют росту активности катализатора на основе [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺ по сравнению с водой, что, вероятно, связано с усилением сольватации иона никеля при переходе от воды к водно-этанольным и водно-диметилсульфоксидным растворителям.

Незначительное снижение активности гидрирования на обоих носителях отмечено при переходе от растворителя вода-ДМСО к ДМСО. В отсутствие носителя активность монотонно уменьшается с ростом концентрации ДМСО в растворителе.

Преимущество в использовании координационных соединений никеля (II) с краун-эфирами в водных и водно-органических растворителях может заключаться в способности макроциклов ковалентно связываться с поверхностью носителя катализатора и селективно фиксировать ионы никеля (II) на поверхности носителя. Изменения в сольватном состоянии комплекса [Ni 18-краун-6]²⁺ определяются изменением в сольватном состоянии иона-комплексобразователя. Симбатное изменение сольватного состояния иона металла и его комплекса с краун-эфирами и криптандами (короната), известное как криптанное допущение [30], позволяет оценить изменения в сольватном состоянии короната на основе изменения в сольватном состоянии иона-комплексобразователя. В связи с этим можно предположить, что и изменение энергии Гиббса сольватации комплексной частицы [Ni 1-Аза-18-краун-6]²⁺ определяется изменениями энергии Гиббса иона никеля (II), и каталитическая способность никеля (II) в составе комплексной частицы будет аналогичной его каталитической способности в свободном состоянии.

Это предположение основано также на экспериментально полученных в работе [29] энтальпийных характеристиках сольватации 1-Аза-18-краун-6, их сравнении с сольватационными параметрами краун-эфиров в водно-органических растворителях на основе сольватационного подхода [31, 32]. Устойчивость комплекса $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$ при переходе от воды к водно-этанольным растворителям увеличивается незначительно, и эти изменения, вероятно, не являются определяющим фактором в изменении каталитической активности никель-содержащего катализатора в исследованных системах. Таким образом, причинами изменения активности катализатора, вероятно, являются изменения в сольватном состоянии ни-

келя(II) и его комплекса $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18-краун-6}]^{2+}$ в зависимости от изменения состава растворителя.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>.

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

This work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Исупова Л.А., Цибуля С.В., Крюкова Г.Н., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Литвак Г.С., Иванов В.П., Коломийчук В.Н., Павлюхин Ю.Т., Садыков В.А. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита кальция - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. Вып. 43 (1). С. 132-139. DOI: 10.1023/A:1014217716883.
2. Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А. Механохимический синтез сложных оксидов. *Хим. технология*. 2002. Вып. 5. С. 6-17.
3. Vesely O., Zivny M., Nigrini M., Vesely J., Cejka J. The effect of the active site and substrate structure in preparation of substituted tetrahydropyrans via intramolecular cyclization. *Catal. Today*. 2024. V. 429. 114465. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114465.
4. Wu Y., Wang H., Peng J., Ding M. Advances in Catalytic Valorization of Cellulose into Value-added Chemicals and Fuels over Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today*. 2023. V. 408. P. 92-110. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.08.012.
5. Клюев М.В., Магдалинова Н.А., Ключева М.Е., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е. Жидкофазное гидрирование комплекса никеля с тетра(4-tert-бутил-5-нитро)фталодицианином. *Макрогетероциклы*. 2021. Т. 14. Вып. 3. С. 201-203. DOI: 10.6060/mhc211247k.
6. Burilov V. A., Gafiatullin B., Mironova D.A., Sultanova E., Evtugyn V.G., Osin Yu.N., Islamov D., Usachev K., Solovieva S.E., Antipin I.S. Amphiphilic Pd II-NHC Complexes on 1, 3-Alternate p-tert-Butylthiacalix[4]arene Platform: Synthesis and Catalytic Activities in Coupling and Hydrogenation Reactions. *Europ. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020. N 15. P. 2180-2189. DOI: 10.1002/ejoc.202000059.
7. Yoo C., Dodge H.M., Miller A.J.M. Cation-controlled catalysis with crown ether-containing transition metal complexes. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 35. P. 5047-5059. DOI: 10.1039/c9cc00803a.
8. Yi Y., Wang Y., Wan L., Zhang X., Ma Sh. The Complex of crosslinked chitosan with 4'-formal benzo-15-crown-5 and palladium used as catalyst for asymmetric hydrogenation of α -phenylethanone. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2007. V. 22. P. 156-160. DOI: 10.1007/s11595-005-1156-5.
9. Коифман О.И., Агеева Т.А. Координационные полимеры на основе металопорфиринов. *Росс. хим. журн.* 2004. Т. 48. Вып. 4. С. 140-153.
10. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. Каталитические свойства ге-

REFERENCES

1. Isupova L. A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Budneva A.A., Paukshtis E.A., Litvak G.S., Ivanov V.P., Kolomiichuk V.N., Pavlyukhin Yu.T., Sadykov V.A. Mechanochemical Synthesis and Catalytic Properties of the Calcium Ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Kinetika Catalys.* 2002. V. 43. N 1. P. 122-129 (in Russian). DOI: 10.1023/A:1014217716883.
2. Avvakumov E.G., Pushnyakova V.A. Mechanochemical synthesis of complex oxides. *Khim. Tekhnolog.* 2002. V. 5. P. 6-17 (in Russian).
3. Vesely O., Zivny M., Nigrini M., Vesely J., Cejka J. The effect of the active site and substrate structure in preparation of substituted tetrahydropyrans via intramolecular cyclization. *Catal. Today*. 2024. V. 429. 114465. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114465.
4. Wu Y., Wang H., Peng J., Ding M. Advances in Catalytic Valorization of Cellulose into Value-added Chemicals and Fuels over Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today*. 2023. V. 408. P. 92-110. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.08.012.
5. Klyuev M.V., Magdalina N.A., Klyueva M.E., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E. Liquid-Phase Hydrogenation of the Nickel Complex with Tetra (4-tert-butyl-5-nitro)phthalocyanine. *Macroheterocycles*. 2021. V. 14. N 3. P. 201-203 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc211247k.
6. Burilov V. A., Gafiatullin B., Mironova D.A., Sultanova E., Evtugyn V.G., Osin Yu.N., Islamov D., Usachev K., Solovieva S.E., Antipin I.S. Amphiphilic Pd II-NHC Complexes on 1, 3-Alternate p-tert-Butylthiacalix[4]arene Platform: Synthesis and Catalytic Activities in Coupling and Hydrogenation Reactions. *Europ. J. Organ. Chem.* 2020. V. 2020. N 15. P. 2180-2189. DOI: 10.1002/ejoc.202000059.
7. Yoo C., Dodge H.M., Miller A.J.M. Cation-controlled catalysis with crown ether-containing transition metal complexes. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 35. P. 5047-5059. DOI: 10.1039/c9cc00803a.
8. Yi Y., Wang Y., Wan L., Zhang X., Ma Sh. The Complex of crosslinked chitosan with 4'-formal benzo-15-crown-5 and palladium used as catalyst for asymmetric hydrogenation of α -phenylethanone. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2007. V. 22. P. 156-160. DOI: 10.1007/s11595-005-1156-5.
9. Koifman O.I., Ageeva T.A. Metaloporphyrin-based coordination polymers. *Russ. Khim. Zhurn.* 2004. V. 48. N 4. P. 140-153 (in Russian).

- терогенизированных порфиринов металлов платиновой группы в реакциях жидкофазной гидрогенизации. *Макрогетероциклы*. 2015. Т. 8. Вып. 2. С. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.
11. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 333 с.
12. Чижова Н.В., Кумеев Р.С., Мамардашвили Н.Ж. Синтез MS- и β - замещенных порфиринов Ru^{2+} . *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. Вып. 9. С. 1506-1509. DOI: 10.1134/S0036023610090147.
13. Xiong J., Chen M., Li X., Shi Q., Xu Y., Feng Y., Zhang B. Metalloporphyrin-based covalent triazine frameworks for efficient photocatalytic CO₂ cycloaddition at ambient conditions. *Dyes Pigments*. 2025. V. 233. 112531. DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112531.
14. Агагусейнова М.М., Гаджизаде Л. Синтез и свойства металлокомплексных катализаторов на основе нефтяных металлопорфиринов. *Endless Light Sci*. 2022. С. 110-116.
15. Муратов И.М., Тургунов Д.Э., Каржавов А.Р., Кодиров Б.Г. Супероксидный катализ металлокомплексами порфиринов и фталоцианинов. *Universum: Химия и биология*. 2022. Вып. 6(96). DOI: 10.32743/UniChem.2022.96.6.13840.
16. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. Металлокомплексный катализ в окислительных процессах. Кинетика и механизм. *Тонкие хим. технологии*. 2009. Т. 4. Вып. 6. С. 3-32.
17. Xiao J., Yang F., He J., Hua J., Dong B., Ma X., Cui Z., Li J. Electrospun dibenzo-18-crown-6 polyimide dendritic nanofiber membranes for efficient adsorption separation of cesium. *J. Environ. Chem. Eng*. 2025. V. 13. 114465. DOI: 10.1016/j.jece.2025.115329.
18. Ding B., Zhang R., Zhou Q., Ma W., Zheng A., Li D., Yao Y., Hou Z. Olefin epoxidation with ionic liquid catalysts formed by supramolecular interactions. *Molec. Catal*. 2021. V. 500. 111342. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111342.
19. Xu Z., Zhang Z., Wang R., Li F., Jiang H. Potassium salts catalyzed oxidative coupling of alkanethiols with sulfur: the effect of solid-liquid phase transfer of crown ether. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements*. 2023. V. 199. P. 1-13. DOI: 10.1080/10426507.2023.2263134.
20. Sakai N., Watanabe K., Mori, Maegawa Y., Takeuchi R., Ogiwara Y., Ishida K. Selective O-Acylation of Enol Silyl Ethers with Acyl Fluorides Catalyzed by Fluoride Ions Derived from Potassium Fluoride and 18-Crown-6. *ChemistryOpen*. 2024. V. 13. DOI: 10.1002/open.202300300.
21. Гусейнова Т.М., Абдуллаева Г.Н. Разработка нового экологически чистого способа получения диеновых соединений в условиях межфазного катализа. *Universum: техн. науки: эл. науч. журн*. 2022. Вып. 6 (99). С. 58-61. DOI: 10.32743/UniTech.2022.99.6.13936
22. Гусейнова Т.М., Агагусейнова М.М., Микаилова М.Р. Способ получения предельных карбоновых кислот в условиях межфазного катализа. *Sciences Europ*. 2018. Т. 1. Вып. 24. С. 3-7.
23. Okano T., Iwahara M., Konishi H., Kiji J. Synthesis and properties of crown ether-modified phosphines and their use as ligands in transition metal catalysts. *J. Organometal. Chem*. 1988. V. 346. N 2. P. 267-275. DOI: 10.1016/0022-328x(88)80123-2.
24. Hounjet L.J., Bannwarth Ch., Garon Ch.N., Caputo Ch.B., Grimme S., Stephan D.W. Combinations of ethers and B (C₆F₅)₃ function as hydrogenation catalysts. *Angew. Chem*. 2013. V. 125. N 29. P. 7640-7643. DOI: 10.1002/anie.201303166.
10. 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 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc140718p.
11. Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P. Porfiriny: struktura, svoystva, sintez. M.: Nauka 1985. 333 p (in Russian).
12. Chizhova N.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Zh. Synthesis of MS- and β -substituted ruthenium(II) porphyrinates. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2010. V. 55. N 9. P. 1421-1424. DOI: 10.1134/S0036023610090147.
13. Xiong J., Chen M., Li X., Shi Q., Xu Y., Feng Y., Zhang B. Metalloporphyrin-based covalent triazine frameworks for efficient photocatalytic CO₂ cycloaddition at ambient conditions. *Dyes Pigments*. 2025. V. 233. 112531. DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112531.
14. Agaguseynova M.M., Hajizade L. Synthesis and properties of metal complex catalysts based on petroleum metalloporphyrins. *Endless Light Sci*. 2022. P. 110-116 (in Russian).
15. Muratov I.M., Turgunov D.E., Karjavov A.R., Qodirov B.G. Superoxide catalysis by porphyrin and phthalocyanine metal complexes. *Universum: Khim. Biolog*. 2022. N 6(96). DOI: 10.32743/UniChem.2022.96.6.13840.
16. Matienko L.I., Mosolova L.A., Zaikov G.E. Metallocomplex catalysis in oxidation processes. Kinetics and mechanisms. *Tonkie Khim. Tekhnol*. 2009. V. 4. N 6. P. 3-32 (in Russian).
17. Xiao J., Yang F., He J., Hua J., Dong B., Ma X., Cui Z., Li J. Electrospun dibenzo-18-crown-6 polyimide dendritic nanofiber membranes for efficient adsorption separation of cesium. *J. Environ. Chem. Eng*. 2025. V. 13. 114465. DOI: 10.1016/j.jece.2025.115329.
18. Ding B., Zhang R., Zhou Q., Ma W., Zheng A., Li D., Yao Y., Hou Z. Olefin epoxidation with ionic liquid catalysts formed by supramolecular interactions. *Molec. Catal*. 2021. V. 500. 111342. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111342.
19. Xu Z., Zhang Z., Wang R., Li F., Jiang H. Potassium salts catalyzed oxidative coupling of alkanethiols with sulfur: the effect of solid-liquid phase transfer of crown ether. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements*. 2023. V. 199. P. 1-13. DOI: 10.1080/10426507.2023.2263134.
20. Sakai N., Watanabe K., Mori, Maegawa Y., Takeuchi R., Ogiwara Y., Ishida K. Selective O-Acylation of Enol Silyl Ethers with Acyl Fluorides Catalyzed by Fluoride Ions Derived from Potassium Fluoride and 18-Crown-6. *ChemistryOpen*. 2024. V. 13. DOI: 10.1002/open.202300300.
21. Huseynova T.M., Abdullayeva G.Y. Development of a new environmentally friendly method for obtaining diene compounds under conditions of interphase catalysis. *Universum: Techn. sci*. 2022. V. 99. N 6. P. 58-61 (in Russian). DOI: 10.32743/UniTech.2022.99.6.13936.
22. Huseynova T.M., Aghaguseynova M.M., Mikayilova M.R. A method for obtaining limited carbonic acids under conditions of interphase catalysis. *Sci. Europ*. 2018. V. 1. N 24. P. 3-7 (in Russian).
23. Okano T., Iwahara M., Konishi H., Kiji J. Synthesis and properties of crown ether-modified phosphines and their use as ligands in transition metal catalysts. *J. Organometal. Chem*. 1988. V. 346. N 2. P. 267-275. DOI: 10.1016/0022-328x(88)80123-2.
24. Hounjet L.J., Bannwarth Ch., Garon Ch.N., Caputo Ch.B., Grimme S., Stephan D.W. Combinations of ethers and B (C₆F₅)₃ function as hydrogenation catalysts. *Angew. Chem*. 2013. V. 125. N 29. P. 7640-7643. DOI: 10.1002/anie.201303166.

25. Song F.T., Ouyang G., Li Y., He Y., Fan Q. Metallacrown Ether Catalysts Containing Phosphine–Phosphite Polyether Ligands for Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation–Enhancements in Activity and Enantioselectivity. *Eur. J. Org. Chem.* 2014. V. 2014. N 30. P. 6713–6719. DOI: 10.1002/EJOC.201402735.
26. Fanizza A., Bollis N., Ware J., Urnezis E., Piacentino E., Gilbert T., Ryzhov V. Dehydrogenation of formic acid by first-row transition-metal/crown ether complexes studied by mass spectrometry and theoretical calculations. *Int. J. Mass Spectrom.* 2024. V. 508. 117391. DOI: 10.1016/j.ijms.2024.117391.
27. Романенко Ю.Е., Меркин А.А., Лефедова О.В. Кинетика гидрирования ацетона и оценка вклада дегидрирования 2-пропанола на скелетном никеле в условиях гидрогенизации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 1. С. 14–18. DOI: 10.6060/tcct.20165901.5205.
28. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук. 2020. 475 с.
29. Усачева Т.Р., Романенко Ю.Е., Смирнов Е.П., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю., Куранова Н.Н., Фам Тхи Лан, Гущина А.С. Нанесённые катализаторы реакций жидкофазного гидрирования на основе комплекса никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6. *Рос. хим. ж.* 2024. Т. 58. Вып. 4. С. 96–102. DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.
30. Chantooni M.K., Kolthoff I.M. Relation between stability constants of metal ion cryptates in two solvents and the transfer activity coefficients of the metal ions. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 11. N 1. P. 1–12. DOI: 10.1007/bf00646725.
31. Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н., Завалишин М.Н., Кабиров 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.
32. 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.
25. Song F.T., Ouyang G., Li Y., He Y., Fan Q. Metallacrown Ether Catalysts Containing Phosphine–Phosphite Polyether Ligands for Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation–Enhancements in Activity and Enantioselectivity. *Eur. J. Org. Chem.* 2014. V. 2014. N 30. P. 6713–6719. DOI: 10.1002/EJOC.201402735.
26. Fanizza A., Bollis N., Ware J., Urnezis E., Piacentino E., Gilbert T., Ryzhov V. Dehydrogenation of formic acid by first-row transition-metal/crown ether complexes studied by mass spectrometry and theoretical calculations. *Int. J. Mass Spectrom.* 2024. V. 508. 117391. DOI: 10.1016/j.ijms.2024.117391.
27. Romanenko Yu.R., Merkin A.A., Lefedova O.V. Acetone hydration kinetics and evaluation of input of 2-propanol dehydrogenation reaction on raney nickel under hydrogenation conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 1. P. 14–18 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165901.5205.
28. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Hydrogenation on heterogeneous catalysts. Kазань: Buk. 2020. 475 p. (in Russian).
29. Usacheva T.R., Romanenko Yu.E., Smirnov E.P., Anufrikov Yu.A., Shasherina A.Yu., Kuranova N.N., Pham T.L., Gushchina A.S. Supported catalysts for liquid-phase hydrogenation reactions based on a nickel(II) complex with 1-Aza-18-crown-6. *Russ. Khim. Zhurn.* 2024. V. 58. N 4. P. 96–102 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.
30. Chantooni M.K., Kolthoff I.M. Relation between stability constants of metal ion cryptates in two solvents and the transfer activity coefficients of the metal ions. *J. Solut. Chem.* 1985. V. 11. N 1. P. 1–12. DOI: 10.1007/bf00646725.
31. 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 interaction 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.
32. 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.

Поступила в редакцию 17.02.2025

Принята к опубликованию 07.04.2025

Received 17.02.2025

Accepted 07.04.2025