

## НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) С 1-АЗА-18-КРАУН-6

Т.Р. Усачева<sup>1</sup>, Ю.Е. Романенко<sup>2</sup>, Е.П. Смирнов<sup>3</sup>, Ю.А. Ануфриков<sup>4</sup>,  
А.Ю. Шашерина<sup>4</sup>, Н.Н. Куранова<sup>1</sup>, Фам Тхи Лан<sup>5,6</sup>, А.С. Гущина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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, guschina\_alexandra@mail.ru

<sup>2</sup>Кафедра информационных технологий и цифровой экономики, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: romanenko@isuct.ru

<sup>3</sup>Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: smirnov12egor@mail.ru

<sup>4</sup>Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504

E-mail: y.anufrikov@spbu.ru

<sup>5</sup>Институт тропических технологий, ВАНТ, Ханой, Вьетнам

<sup>6</sup>Высший университет науки и технологии, ВАНТ, Ханой, Вьетнам

E-mail: ptlan@itt.vast.vn

*Методом изотермической калориметрии титрования на нанокалориметре титрования NANO ITC (TA Instruments) определены термодинамические параметры реакции комплексообразования никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6 в этаноле (94%).  $\lg K = 5,13$ ,  $\Delta H = -17,6$  кДж/моль,  $T\Delta S = 11,6$  кДж/моль,  $\Delta G = -29,2$  кДж/моль. Разработка новых катализаторов с заданными параметрами активности и селективности является одной из основных научно-прикладных проблем. Традиционные катализаторы, состоящие из переходных металлов и их оксидов, практически не проявляют селективных свойств при восстановлении практически всех функциональных групп. Перспективными представляются высокоселективные катализаторы, моделирующие природные ферменты. В настоящее время появляется все больше работ, изучающих каталитические свойства различных макрогетероциклических соединений. Данная работа направлена на установление возможности протекания реакции восстановления кратной углеродной связи в жидкой фазе на поверхности силикагеля и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с нанесенным комплексом никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6. Комплекс  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18К6}]^{2+}$  был получен путем смешения растворов  $\text{Ni}^{2+}$  с 1-Аза-18К6 в этаноле (94 % масс.). Приготовление катализатора проводилось путем одностадийной пропитки поверхности носителя раствором этанола, содержащим 1-Аза-18К6,  $\text{Ni}^{2+}$  и комплекс  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18К6}]^{2+}$ , с последующим фильтрованием носителя. В качестве носителя были использованы силикагель и активный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Методом изотермической калориметрии титрования на нанокалориметре титрования NANO ITC (TA Instruments) определены термодинамические параметры реакции комплексообразования никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6 в этаноле. Раствор, содержащий комплекс  $[\text{Ni } 1\text{-Аза-18К6}]^{2+}$  использовался для пропитки активного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Каталитические свойства полученных образцов проверяли в реакции жидкофазного восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты. На основании полученных результатов сделан вывод, что комплекс никеля(II) с 1-Аза-18-краун-6, гетерогенизированный на силикагеле, обладает каталитическими свойствами значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы. Нанесенный на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  комплекс никеля(II) с 1-Аза-18-краун-6 не проявил значимой каталитической активности в реакции восстановления диэтилового эфира малеиновой кислоты в данных экспериментальных условиях.*

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

**SUPPORTED CATALYSTS OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION REACTIONS BASED ON NICKEL (II) COMPLEX WITH 1-AZA-18-CROWN-6**

T.R. Usacheva<sup>1</sup>, Yu.E. Romanenko<sup>2</sup>, E.P. Smirnov<sup>3</sup>, Yu.A. Anufrikov<sup>4</sup>,  
A.Yu. Shasherina<sup>4</sup>, N.N. Kuranova<sup>1</sup>, Pham Thi Lan<sup>5,6</sup>, A.S. Gushchina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-  
metievskiy Ave., 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: oxt@isuct.ru, kuranova\_nn@isuct.ru, gushchina\_alexandra@mail.ru

<sup>2</sup>Department of Information Technology and Digital Economy, Ivanovo State University of Chemistry and Tech-  
nology, Sheremetievskiy Ave., 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: romanenko@isuct.ru

<sup>3</sup>Department of Ceramics and Electrochemical Production Technologies, Ivanovo State University of Chemistry  
and Technology, Sheremetievskiy Ave., 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: smirnov12egor@mail.ru

<sup>4</sup>Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Research Park, St. Petersburg University, Universitetskij  
pr., 26, St. Petersburg, Russian Federation, 198504

E-mail: y.anufrikov@spbu.ru

<sup>5</sup>Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road,  
Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

<sup>6</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc  
Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

E-mail: ptlan@itt.vast.vn

*The development of new catalysts with specified parameters of activity and selectivity is one of the main scientific and applied problems. Traditional catalysts consisting of transition metals and their oxides show practically no selective properties in the reduction of almost all functional groups. Highly selective catalysts modeling natural enzymes are considered promising. Currently, there are more and more works studying the catalytic properties of various macroheterocyclic compounds. This work is aimed at establishing the possibility of a reaction of reduction of a multiple carbon bond in the liquid phase on the surface of silica gel and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a deposited nickel (II) complex with 1-Aza-18-crown-6. The [Ni 1-Aza-18K6]<sup>2+</sup> complex was obtained by mixing solutions of Ni<sup>2+</sup> with 1-Aza-18K6 in ethanol (94% by weight). The preparation of the catalyst was carried out by single-stage impregnation of the surface of the carrier with an ethanol solution containing 1-Aza-18K6, Ni<sup>2+</sup> and the [Ni 1-Aza-18K6]<sup>2+</sup> complex, followed by filtration of the carrier. Silica gel and active  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as a carrier. Thermodynamic parameters of the nickel (II) c 1-Aza-18-crown-6 complexation reaction in ethanol were determined using isothermal titration calorimetry on a NANO ITC titration nanocalorimeter (TA Instruments). A solution containing the [Ni 1-Aza-18K6]<sup>2+</sup> complex was used to impregnate active  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 maleic acid diethyl ether. Based on the results obtained, it was concluded that the nickel(II) complex with 1-Aza-18-crown-6, heterogenized on silica gel, has catalytic properties significantly superior to heterogenized porphyrinates of platinum group metals under similar conditions. The nickel(II) complex with 1-Aza-18-crown-6 deposited on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> did not show significant catalytic activity in the reduction reaction of maleic acid diethyl ether under these experimental conditions.*

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

**Для цитирования:**

Усачева Т.Р., Романенко Ю.Е., Смирнов Е.П., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю., Куранова Н.Н., Фам Тхи Лан, Гущина А.С. Нанесенные катализаторы реакций жидкофазного гидрирования на основе комплекса никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 96–102. DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.

**For citation:**

Usacheva T.R., Romanenko Yu.E., Smirnov E.P., Anufrikov Yu.A., Shasherina A.Yu., Kuranova N.N., Pham Thi Lan, Gushchina A.S. Supported catalysts of liquid-phase hydrogenation reactions based on nickel (II) complex with 1-Aza-18-crown-6. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 96–102. DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы жидкофазного каталитического гидрирования непредельных органических соединений составляют основу получения целого ряда промышленно важных соединений. Одной из основных научно-прикладных проблем является разработка новых катализаторов с заданными параметрами активности. Кроме того, на первое место выходит селективность каталитических процессов. Селективные катализаторы необходимы при производстве сахарозаменителей, предшественников витаминов, полупродуктов фармацевтических препаратов, гербицидов и т.д. Однако традиционные катализаторы, состоящие из переходных металлов и их оксидов, практически не проявляют селективных свойств при восстановлении практически всех функциональных групп. Особый интерес вызывают высокоселективные катализаторы, в той или иной степени моделирующие природные ферменты. В настоящее время появляется все больше работ, изучающих каталитические свойства различных макрогетероциклических соединений [1-4].

Экспериментально доказано, что фталоцианинаты и порфириновые комплексы переходных металлов являются перспективными катализаторами реакций окисления-восстановления [5,6]. На настоящий момент предложены каталитические системы, в которых металлопорфирины нашли практическое применение – окисление сероводорода, меркаптанов и других соединений типа R-SH кислородом воздуха [7]. Установлено, что при восстановлении нитрит-иона в присутствии тетрасульфопталоцианина железа состав продуктов реакции зависит от природы восстановителя [8].

Краун-эфиры – макрогетероциклические соединения, содержащие в своем составе не менее 4 гетероатомов, применялись различными группами ученых как катализаторы, сокатализаторы и промотирующие добавки. В работе [9] показано, что фосфорзамещенные краун-эфиры с комплексом родия проявляют каталитические свойства при гидрировании циннаматов щелочных металлов. Наибольшей активностью обладали краун-эфиры из 6 мономеров. Этот факт также подтверждается в работе [10]. Добавление краун-эфира к комплексу родия приводит к извлечению щелочного металла и нарушению ионных пар. Краун-эфиры с комплексом бора  $B(C_6F_5)_3$  показали активность при гидрировании двойной связи  $>C=C<$  (дифенилэтилен  $Ph_2C=CH_2$  и антрацен  $C_{14}H_{10}$ ) [11]. Применение катализаторов на основе металлкраунов с ионами родия показали положительные результаты при гидрировании  $\alpha$ -ариленамидов [12].

Добавление ионов щелочных металлов

также приводит к увеличению энантиоселективности и активности. В работе [3] отмечается, что каталитическое гидрирование дигидроаминокислот может запускаться и отключаться добавлением и удалением иона  $Na^+$ .

Целью настоящей работы являлось установление возможности протекания реакции восстановления кратной углеродной связи в жидкой фазе на поверхности силикагеля и  $\gamma-Al_2O_3$  с нанесенным комплексом никеля (II) с 1-Аза-18-краун-6.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали 1-Аза-18-краун-6 (1-Аза-18К6, 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-18К6 взвешивали на аналитических весах марки AUW-220D («Shimadzu», Япония), точность взвешивания составляла  $\pm 0,00005$ г. Для приготовления растворов использовался этанол производства ООО «Константафарм М» с массовым содержанием  $EtOH$  94%.

Комплекс  $[Ni \text{ 1-Аза-18К6}]^{2+}$  был получен путем смешения растворов  $Ni^{2+}$  с 1-Аза-18К6 в этаноле. Раствор  $Ni^{2+}$  с краун-эфиром 1-Аза-18-краун-6 в этаноле (94%), который содержал комплекс  $[Ni \text{ 1-Аза-18К6}]^{2+}$  использовался для пропитки активного  $\gamma-Al_2O_3$ . Начальная концентрация краун-эфира в растворе составила 1,122 мМ; начальная концентрация  $Ni^{2+}$  - 2,125 мМ.

Приготовление катализатора проводилось путем одностадийной пропитки поверхности носителя раствором этанола, содержащим 1-Аза-18К6,  $Ni^{2+}$  и комплекс  $[Ni \text{ 1-Аза-18К6}]^{2+}$ , с последующим фильтрованием носителя. В качестве носителя были использованы:

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

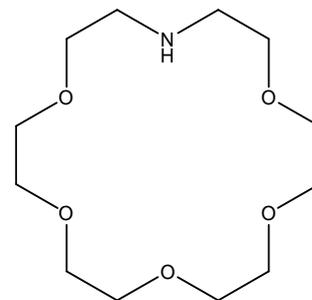


Рис. 1. Структурная формула 1-Аза-18-краун-6  
Комплексообразование  $Ni^{2+}$  с 1-Аза-18К6 в

этаноле (94% масс.) было изучено методом изотермической калориметрии титрования. Термодинамические параметры реакции образования комплекса  $[\text{Ni 1-Аза-18К6}]^{2+}$  были рассчитаны с использованием результатов термохимических экспериментов, которые были проведены на нанокалориметре титрования NANO ITC (TA Instruments). Изотермическая калориметрия титрования является в настоящее время единственным экспериментальным методом, позволяющим одновременно определять стехиометрию комплексного соединения, устойчивость комплекса, изменение энергии Гиббса, изменение энтальпии и изменение энтропии комплексообразования [13-15].

Используемая в данной работе методика калориметрических экспериментов аналогична использованной нами ранее при исследовании взаимодействий макроциклических лигандов с ионами металлов и биомолекулами [16-18].

Для определения тепловых эффектов взаимодействий растворов  $\text{Ni}^{2+}$  с 1-Аза-18К6 в калориметрическую ячейку загружали раствор  $\text{Ni}^{2+}$  с начальной концентрацией 0,1 мМ. Титрантом слу-

жил раствор 1-Аза-18К6 с начальной концентрацией 1,28 мМ. В каждом эксперименте было выполнено 24 добавки титанта в ячейку, объем каждой добавки составил 9,95 мкл. В конце титрования концентрация 1-Аза-18К6 по мольному соотношению в 3,5 раза превышала концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Пример термограммы титрования раствора  $\text{Ni}^{2+}$  раствором 1-Аза-18-краун-6 в этаноле приведен на рис. 2.

При титровании раствора  $\text{Ni}^{2+}$  раствором 1-Аза-18К6 тепловой эффект единичных добавок изменялся от -200 мкДж до -10 мкДж. Методика определения термодинамических параметров комплексообразования методом изотермической калориметрии титрования предполагает также эксперименты по разведению раствора титранта в растворителе (корректировочный эксперимент). Тепловой эффект единичных добавок раствора 1-Аза-18К6 к этанолу составлял 4-7 мкДж. Условия проведения титрований растворов  $\text{Ni}^{2+}$  раствором 1-Аза-18К6 и корректировочных экспериментов были одинаковыми. Для контроля воспроизводимости результатов идентичные эксперименты были проведены минимум два раза.

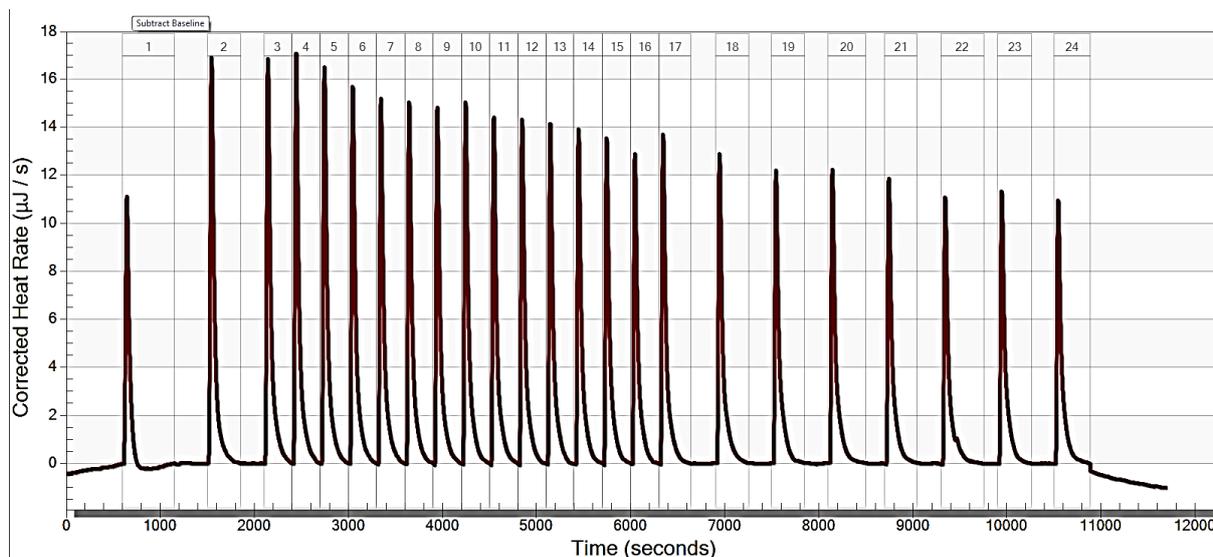


Рис. 2. Термограмма титрования раствора  $\text{Ni}^{2+}$  раствором 1-Аза-18-краун-6 в этаноле (94% масс.)

Каталитические свойства полученных образцов проверяли в реакции жидкофазного восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) в этаноле. ДЭМК был выбран в качестве акцептора водорода, так как механизм и кинетика его восстановления на различных катализаторах достаточно хорошо изучена, а в процессе гидрирования практически отсутствуют промежуточные и побочные продукты [6].

Гидрирование проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивности перемешивания жидкой фазы со скоростью 15 об/с, которая исключала влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента [6]. Конструкция жидкостного реактора позволяла измерять скорость реакции по объему поглощенного водорода. Методики проведения кинетического эксперимента описаны в работе [19].

В ходе эксперимента измеряли количества поглощенного водорода и концентраций реагирующих веществ в зависимости от времени. Обработкой экспериментальных данных в сериях параллельных опытов получали кинетические кривые реакций и находили наблюдаемые скорости и константы скорости реакций гидрирования по водороду, в том числе при высоких и низких концентрациях гидрируемых соединений. Использованные

методики кинетического эксперимента позволяли определять наблюдаемые скорости и константы скорости реакций с погрешностью 3,5-7%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что каталитической активностью в реакциях жидкофазного гидрирования обладают только образцы гетерогенизированных на силикагеле комплекса 1-Аза-18-краун-6 с никелем (II).

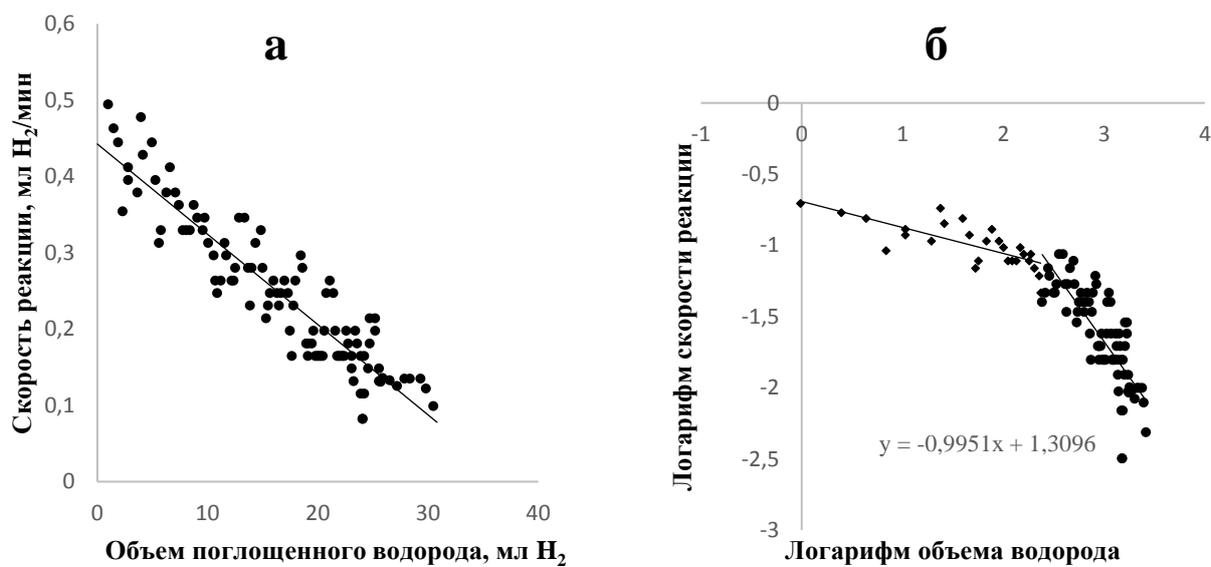


Рис. 3. Кинетика (а) и линейные координаты Вант-Гоффа (б) поглощения водорода в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на силикагеле с нанесенным [Ni 1-Аза-18К6]<sup>2+</sup>

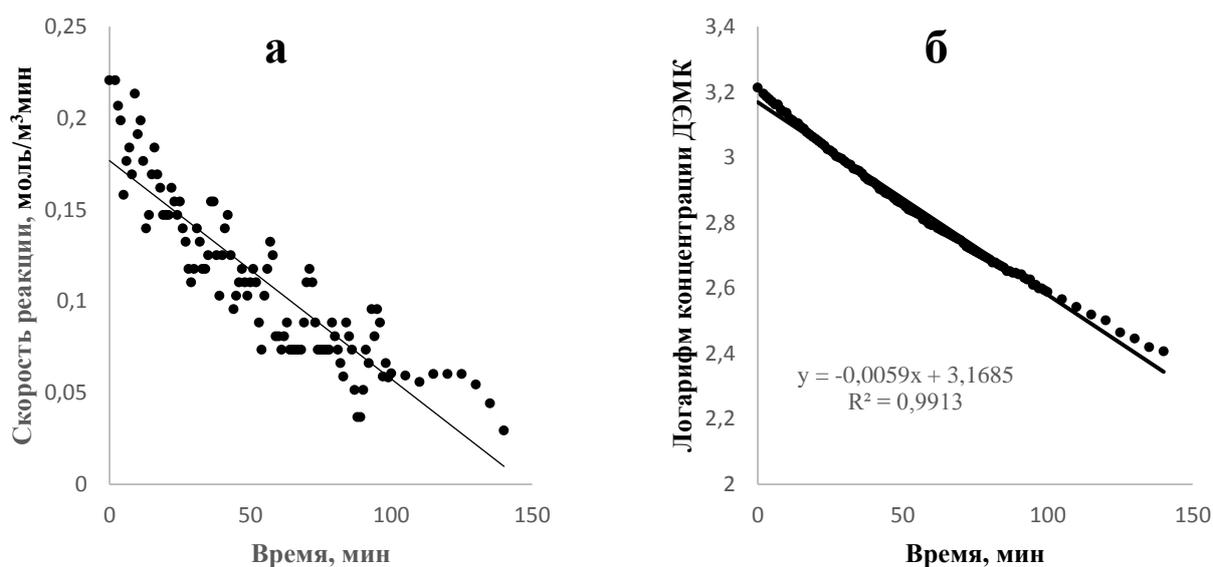


Рис. 4. Кинетика (а) и линейные координаты реакции первого порядка (б) в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на силикагеле с нанесенным [Ni 1-Аза-18К6]<sup>2+</sup>

В начале реакции наблюдается переход от нулевого порядка к первому (рис. 3. б), в аналогичном режиме протекает большая часть реакции гидрирования. При пересчете на жидкую фазу и с учетом того, что взаимодействие водорода и ДЭМК происходит в соотношении 1 к 1 по стехиометрии, можно рассчитать текущие концентрации ДЭМК в растворе.

Лучше всего реакция описывается уравнением первого порядка (рис. 4. б), константа реакции составляет  $5,889 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Поскольку давление водорода в системе постоянно, а скорость перемешивания реакционной среды достаточна [19], чтобы диффузия водорода из газовой фазы не оказывала значимого эффекта, то можно обоснованно утверждать, что концентрация водорода постоянна и не оказывает влияния на скорость реакции. Таким образом, измеряемый первый порядок относится именно к концентрации ДЭМК.

В результате обработки термодинамических данных по программе NANO TAM получены следующие термодинамические параметры реакции образования комплекса  $[\text{Ni 1-Aza-18K6}]^{2+}$  в этаноле:  $\lg K = 5,13$ ,  $\Delta G = -29,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H = -17,6 \text{ кДж/моль}$ ,  $T\Delta S = 11,6 \text{ кДж/моль}$ . Устойчивость комплекса  $[\text{Ni 1-Aza-18K6}]^{2+}$  сопоставима с устойчивостью комплекса иона  $\text{Ni}^{2+}$  с азот-содержащим макроциклом криптаном [2.2.2] в воде [20].

На основании полученных результатов установлено, что комплекс никеля(II) с 1-Аза-18 краун-6, гетерогенизированный на силикагеле, обладает каталитическими свойствами, значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы [6]. Нанесенный на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  комплекс никеля(II) с 1-Аза-18 краун-6 не проявил заметной каталитической активности в реакции восстановления ДЭМК в выбранных условиях. Для проведения корреляций между устойчивостью комплексов и их каталитической активностью в растворах необходимы дополнительные исследования.

*Калориметрические эксперименты были проведены с использованием нанокалориметра титрования NANO ITC (TA Instruments), предоставленного для исследования ресурсным центром "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. 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.*

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

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. Klyuev M.V., Magdalinova 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. *Macrocyclics*. 2021. V. 14. N 3. P. 201-203. DOI: 10.6060/mhc211247k.
2. 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. *European Journal of Organic Chemistry*. 2020. V. 2020. N 15. P. 2180-2189. DOI: 10.1002/ejoc.202000059.
3. Yoo C., Dodge H. M., Miller A. J. M. Cation-controlled catalysis with crown ether-containing transition metal complexes. *Chemical Communications*. 2019. V. 55. N 35. P. 5047-5059. DOI: 10.1039/c9cc00803a.
4. 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  $\alpha$ -phenylethanone. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2007. V. 22. P. 156-160. DOI: 10.1007/s11595-005-1156-5.
5. Коифман О.И., Агеева Т.А. Координационные полимеры на основе металопорфиринов. *Российский химический журнал*. 2004. XLVIII. № 4. С. 140-153.
6. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. Каталитические свойства гетерогенизированных порфирилатов металлов платиновой группы в реакциях жидкофазной гидрогенизации.
1. Klyuev M.V., Magdalinova 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. *Macrocyclics*. 2021. V. 14. N 3. P. 201-203. DOI: 10.6060/mhc211247k.
2. 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. *European Journal of Organic Chemistry*. 2020. V. 2020. N 15. P. 2180-2189. DOI: 10.1002/ejoc.202000059.
3. Yoo C., Dodge H. M., Miller A. J. M. Cation-controlled catalysis with crown ether-containing transition metal complexes. *Chemical Communications*. 2019. V. 55. N 35. P. 5047-5059. DOI: 10.1039/c9cc00803a.
4. Yi Y., Wang Y., Wan L., Zhang X., Ma Sh. The Complex of cross-linked chitosan with 4'-formal benzo-15-crown-5 and palladium used as catalyst for asymmetric hydrogenation of  $\alpha$ -phenylethanone. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2007. V. 22. P. 156-160. DOI: 10.1007/s11595-005-1156-5.
5. Koifman O.I., Ageeva T.A. Metaloporphyrin-based coordination polymers // *Rossiiskii himicheskii jurnal*. 2004. XLVIII. N 4. P. 140-153.
6. 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. *Macrocyclics*. 2015. V. 8. N 2. P. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.

- Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. № 2. С. 162-167. DOI: 10.6060/mhc140718p.
7. Порфирины: структура, свойства, синтез. / Под ред. Ениколопяна Н. С. М.: Наука. 1985. 333 с.
  8. Чижова Н.В., Кумеев Р.С., Мамардашвили Н.Ж. Синтез MS- и β- замещенных порфиринов RU<sup>2+</sup>. Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1506-1509.
  9. 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. Journal of organometallic chemistry. 1988. V. 346. N 2. P. 267-275. DOI: 10.1016/0022-328x(88)80123-2.
  10. Hartmann R., Chen P. Noyori's hydrogenation catalyst needs a Lewis acid cocatalyst for high activity. Angewandte Chemie International Edition. 2001. V. 40. N 19. P. 3581-3585. DOI: 10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3581::AID-ANIE3581>3.0.CO;2-7.
  11. 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. Angewandte Chemie. 2013. V. 125. N 29. P. 7640-7643. DOI: 10.1002/anie.201303166.
  12. 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. European Journal of Organic Chemistry. 2014. V. 2014. N 30. P. 6713-6719. DOI: 10.1002/EJOC.201402735.
  13. Doyle M.L. Titration microcalorimetry. Curr. Protoc. Prot. Sci. 2001. V. 18. N 1. P. 20.4.1-20.4.24. DOI: 10.1002/0471140864.ps2004s18.
  14. Lewis E.A., Murphy K.P. Isothermal titration calorimetry. Methods Mol. Biol. 2005. V. 305. P. 1-15. DOI: 10.1385/1-59259-912-5:001.
  15. Wadso I. Needs for standards in isothermal microcalorimetry. Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 73-77. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00418-9.
  16. 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.
  17. 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.
  18. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александровский В.В. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М: Ленанд. 2019. 304 с.
  19. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах: монография. Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т: Бук. 2020. 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0.
  20. Исаева В.А., Гамов Г.А., Католікова А.С., Погодина Е.И. Структура и устойчивость комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2]. Журнал общей химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 126-134. DOI: 10.31857/S0044460X23010146.
  7. Porfiriny: struktura, svojstva, sintez. / Pod red. Enikolopyana N. S. M.: Nauka 1985. 333 p.
  8. Chizhova N.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Zh. Synthesis of MS- and β-substituted ruthenium(II) porphyrinates. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 55. N 9. P. 1421-1424. DOI: 10.1134/S0036023610090147.
  9. 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. Journal of organometallic chemistry. 1988. V. 346. N 2. P. 267-275. DOI: 10.1016/0022-328x(88)80123-2.
  10. Hartmann R., Chen P. Noyori's hydrogenation catalyst needs a Lewis acid cocatalyst for high activity. Angewandte Chemie International Edition. 2001. V. 40. N 19. P. 3581-3585. DOI: 10.1002/1521-3773(20011001)40:19<3581::AID-ANIE3581>3.0.CO;2-7.
  11. 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. Angewandte Chemie. 2013. V. 125. N 29. P. 7640-7643. DOI: 10.1002/anie.201303166.
  12. 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. European Journal of Organic Chemistry. 2014. V. 2014. N 30. P. 6713-6719. DOI: 10.1002/EJOC.201402735.
  13. Doyle M.L. Titration microcalorimetry. Curr. Protoc. Prot. Sci. 2001. V. 18. N 1. P. 20.4.1-20.4.24. DOI: 10.1002/0471140864.ps2004s18.
  14. Lewis E.A., Murphy K.P. Isothermal titration calorimetry. Methods Mol. Biol. 2005. V. 305. P. 1-15. DOI: 10.1385/1-59259-912-5:001.
  15. Wadso I. Needs for standards in isothermal microcalorimetry. Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 73-77. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00418-9.
  16. 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. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6781.
  17. 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. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
  18. Sharnin V.A., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., Gamov G.G., Aleksandriiskii V.V. Complex formation in non-aqueous media: A solvation approach to describing the role of the solvent. M.: Lenand. 2019. 304 p. (in Russian).
  19. Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rumyantsev R.N. Hydrogenation on heterogeneous catalysts: monograph. ISUCT: Buk. 2020. 475 p. ISBN 978-5-00118-597-0.
  20. Isaeva V.A., Gamov G.A., Katolikova A.S., Pogodina E.I. Structure and Stability of Nickel(II) Complexes with Cryptand[2.2.2]. Russian Journal of General Chemistry. 2023. V. 93. N 1. P. 56-63. DOI: 10.1134/S1070363223010085.

Поступила в редакцию (Received) 30.01.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 21.02.2024