

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С КРИПТАНДОМ[2.2.2]

© 2023 г. В. А. Исаева^{1*}, Г. А. Гамов¹, А. С. Католикова¹, Е. И. Погодина¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступило в редакцию 21 сентября 2022 г.

После доработки 14 октября 2022 г.

Принято к печати 17 октября 2022 г.

В работе методом потенциометрического титрования определены значения констант устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе при ионной силе $\mu \rightarrow 0$ и температуре 298 К. Представлены структура и основные геометрические характеристики криптанов Ni^{2+} , установленные посредством квантово-химических расчетов *in vacuo*.

Ключевые слова: криптан[2.2.2], никель(II), комплексообразование, константа устойчивости

DOI: 10.31857/S0044460X23010146, **EDN:** OZSKWV

Высокая селективность взаимодействия краун-эфиров, криптанов, подантов с ионами металлов позволяет использовать макроциклы для выделения неустойчивых химических соединений, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах, для избирательных каталитических и различных межфазных процессов, а также как высокоселективные сорбенты, ионофоры [1–6]. Как катализаторы межфазного переноса криптанты используются для производства радиофармацевтических препаратов [7–9], как контрастные агенты в виде комплексов с металлами для магнитно-резонансной томографии [10–14], как стабилизирующие хелатные лиганды в кристаллографии [15–17], находят применение криптанты в электрохимии [18, 19], хроматографии [20, 21], рассматриваются возможности их использования для лечения опухолей [22]. Практическое использование криптанов предполагает наличие данных об устойчивости их комплексов с ионами металлов. Криптантные комплексы наиболее изучены, согласно обзорной статье [24], с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Также имеется большое число работ,

посвященных исследованию криптанов серебра(I) [24]. Комплексообразование криптанов с ионами двухвалентных *d*-металлов изучено в меньшей степени. Константы устойчивости в водном растворе комплексов криптана[2.2.2] состава 1:1 определены с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} [24–27]. При изучении комплексообразования ионов меди(II) и цинка(II) с моноциклами и криптанами в метанольной среде было установлено, что с данными лигандами в растворе возможно образование не только моноядерных, но также биядерных и протонированных комплексов [28]. Константы образования моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе определены нами в работе [26]. Для иона никеля(II) данные об образовании протонированных и биядерных комплексов с криптанами отсутствуют. Имеющиеся в литературе значения констант устойчивости моноядерного комплекса Ni^{2+} с криптаном[2.2.2] значительно отличаются друг от друга $\{lgK \leq 3.5$ (298 К, μ 0.1 (Et₄NClO₄) [24], lgK 4.4 (298 К, μ 0.05 [(CH₃)₄NClO₄] [25]). Соответственно, являются актуальными вопросы уточнения численного

Таблица 1. Основные расстояния (d , Å) для свободного криптанда[2.2.2] и его комплексов с никелем(II)

Соединение	$N_{16}-N_{24}$	O_4-O_{35} , $O_{35}-O_{38}$, $O_{38}-O_4$	O_9-O_{49} , $O_{49}-O_{52}$, $O_{52}-O_9$	$N_{24}-H$	$N_{16}-Ni$, $N_{24}-Ni$	O_4-Ni , $O_{35}-Ni$, $O_{38}-Ni$	O_9-Ni , $O_{49}-Ni$, $O_{52}-Ni$
[2.2.2] [35]	5.17	4.75	5.23	–	–	–	–
[Ni[2.2.2]] ²⁺	3.97	3.83	5.37	–	1.98	2.26	3.79
[NiH[2.2.2]] ³⁺	6.27	3.56, 3.41, 3.77	3.39, 3.49, 3.61	1.05	1.96	1.97, 2.65, 1.87	3.63, 2.02, 4.13
[Ni ₂ [2.2.2]] ⁴⁺	5.88	4.45, 3.74, 3.74	3.77, 3.91, 4.54	–	1.93	1.97, 1.87, 1.92	1.88, 1.93, 1.99
[Ni ₂ [2.2.2]] ⁴⁺ (альтернативная)	7.16	3.49, 3.77, 3.95	4.08, 3.11, 3.65	–	1.91, 1.87	2.82, 1.97, 1.90	4.60, 2.05, 3.86

значения константы устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2], рассмотрение возможности формирования в растворе протонированного и биядерного комплексов, а также изучение геометрических параметров указанных комплексных частиц.

Криптанд[2.2.2] – объемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода $[N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N]$. Размер внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] подходит для размещения небольшого катиона никеля(II) (ионный радиус 0.69 Å [29]) с образованием в растворе моноядерного комплекса мольного состава 1:1. Исходя из данных работ [26, 28], не исключается возможность образования иных форм криптатных комплексов никеля(II) (протонированных и биядерных). Вероятность образования билигандного криптата никеля(II) нами не рассматривалась ввиду очевидных стерических препятствий для формирования данного вида.

Квантово-химические расчеты позволили установить структуру и основные геометрические параметры криптатных комплексов никеля(II) (*in vacuo*). Ион никеля(II) имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^84s^0$, и для него характерно значительное разнообразие возможных форм координационного полиэдра [30]. Наиболее интересным результатом квантовохимических расчетов является то, что в разных комплексах с криптандом[2.2.2] ион Ni^{2+} показывает разную геометрию: так, в моноядерном комплексе для него характерна

тригональная бипирамида, в то время как в протонированном и биядерном комплексах, причем, как при внутреннем, так и внешнем связывании второго иона, проявляется плоская квадратная структура (рис. 1). Такой координационный полиэдр часто встречается при комплексообразовании никеля(II) с хелатирующими лигандами [31–34]. Для протонированного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] характерно расположение ионов и металла, и водорода внутри полости макроцикла, как и в случае протонированного криптата меди(II) [35]. Аналогично описанному ранее [35], для биядерного комплекса никеля(II) учитывалась возможность как размещения обоих катионов внутри макроциклической полости криптанда, так и связывания одного иона внутри, а другого снаружи криптанда. Структура, в которой один катион Ni^{2+} размещен внутри полости макроцикла, а другой – снаружи, связанный с одним атомом азота криптанда[2.2.2], обозначена в работе, как альтернативная. Важнейшие оптимизированные геометрические характеристики комплексов приведены в табл. 1.

Можно отметить, что криптанд испытывает более сильное сжатие вдоль оси $N_{16}-N_{24}$ при моноядерном комплексообразовании с никелем(II), чем с медью(II) [35]. Однако из-за изменения координационного полиэдра, которого не наблюдалось для иона Cu^{2+} [35], биядерный комплекс никеля(II) лишь незначительно растянут вдоль линии $N_{16}-N_{24}$ по сравнению со свободным лигандом. Интересно отметить, что при этом, ионы меди сближались до 2.69 Å [35], а расстояние между ионами никеля(II)

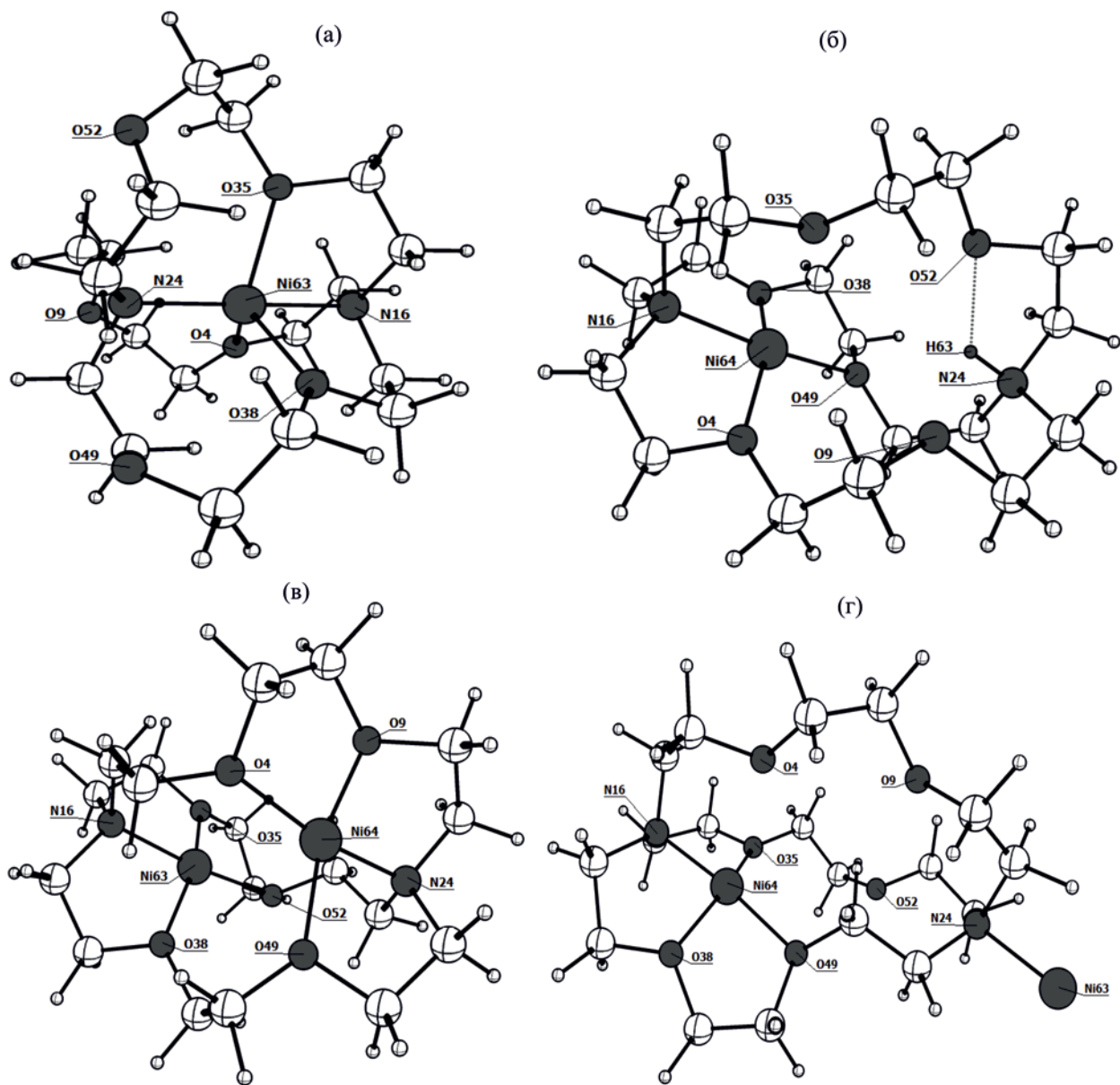


Рис. 1. Строение комплексов Ni^{2+} с криптаном[2.2.2] *in vacuo*: (а) $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$, (б) $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$, (в) $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$, (г) $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$ (альтернативная).

составляет 3.46 Å. Из-за тенденции никеля(II) к переходу от тригональной бипирамидальной конфигурации полиэдра в моноядерном комплексе к плоской квадратной (вершинами квадрата в комплексе $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ или $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$ являются атомы N₁₆, O₄, O₃₈, O₄₉) в протонированном или биядерном комплексах катион Ni^{2+} в меньшей степени внедряется в полость макроцикла, чем Cu^{2+} .

Таким образом, в растворе каждый ион в биядерном комплексе никеля(II) становится доступным для ограниченной сольватации одной молекулой растворителя. Присоединение второго иона никеля(II) извне макроцикла также нарушает высоко-симметричную структуру комплекса $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$. При этом, катион, находящийся вне макроцикла, может быть сольватирован более эффективно, так

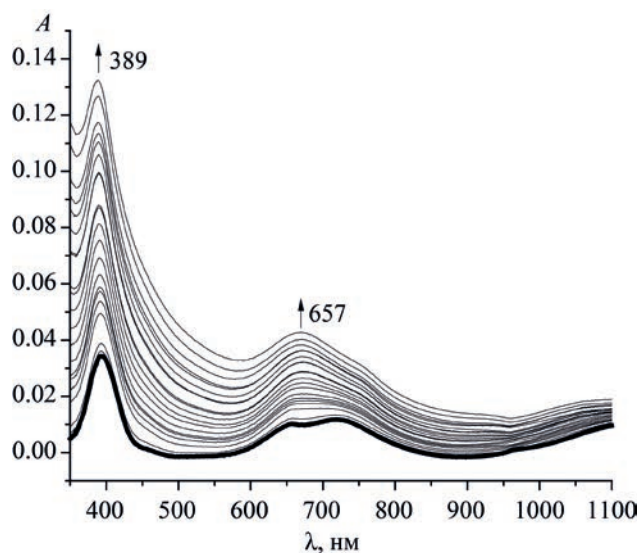


Рис. 2. Изменения в электронном спектре поглощения никеля(II) (7.5×10^{-3} моль/л), происходящие при его титровании смесью H^+ (3.8×10^{-2} моль/л) и криптанда[2.2.2] (7.5×10^{-2} моль/л). Спектр свободного никеля(II) выделен полужирным.

как атом азота занимает всего одно место в координационной сфере никеля(II), и такая структура, вероятно, является более предпочтительной.

Анализ электронных спектров поглощения растворов никеля(II), к сожалению, не дает прямого подтверждения изменения координационного полиэдра, предсказанного по результатам квантовохимических расчетов. Пики, связанные с переходами между электронными состояниями ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$ наблюдаются и для свободного катиона, и после добавления к нему макроциклического лиганда (рис. 2). Полоса перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ испытывает гипсохромный сдвиг от 394 до 389 нм, аналогичный наблюдаемому при комплексообразовании Ni^{2+} с N-донорными лигандами, например, [36]. Одновременно расщепленная линия перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (657, 718 нм) проявляется для комплекса при 670 нм без расщепления. Линии поглощения при 465–475 нм, отмеченные авторами [31, 32], нами не обнаружены.

В растворе процессы комплексообразования сопровождаются реакциями протонирования криптанда[2.2.2]. Общую схему химических

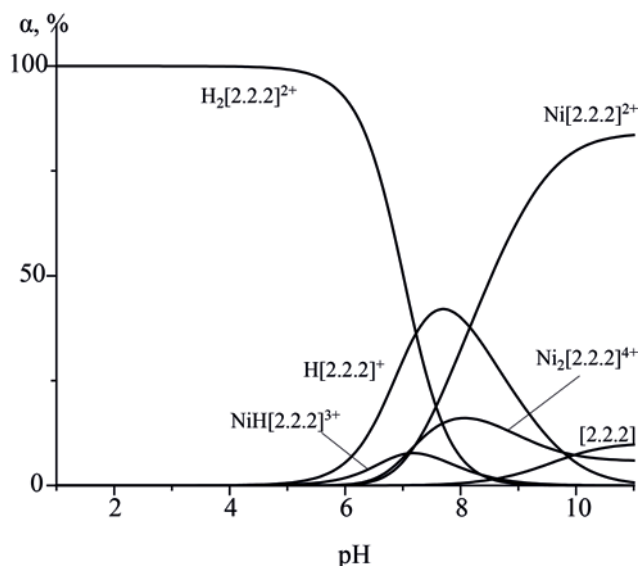
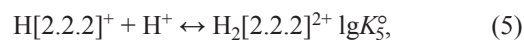
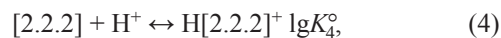
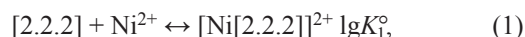


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Ni^{2+} :криптанд[2.2.2] = 1:1 в водном растворе.

равновесий в растворе, протекающих с участием криптанда[2.2.2], описывали уравнениями (1)–(5).



Расчет констант образования криптатов никеля(II) по данным потенциометрических титрований проводили, используя программу РНМЕТР [37] при значениях констант протонирования криптанда[2.2.2], равных $\lg K_4^{\circ}$ 9.87, $\lg K_5^{\circ}$ 7.23 [38]. Одновременный расчет констант устойчивости трех комплексных соединений по результатам одного титрования не представлялся возможным в виду высокой корреляции определяемых величин. Поэтому в отдельном эксперименте, проводимом в отсутствии избытка иона никеля(II) по отношению к криптанду[2.2.2], определяли значение констант устойчивости моноядерного и протонированного

комплексов. Полученные значения констант образования $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ и $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ использовали при расчете константы устойчивости биядерного комплекса на основе проведения потенциометрического титрования в условиях создания избытка иона никеля(II) относительно криптанда[2.2.2]. Потенциометрические титрования проводили по различным методикам и при различных концентрационных соотношениях реагентов. Оптимальными для определения констант устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] выбрали условия, представленные в экспериментальной части. Определение константы устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе при различных условиях потенциометрического титрования показало хорошую сходимость результатов и соответствие полученной величины $\lg K_1^\circ 4.58 \pm 0.09$ более надежным литературным данным [25] $\{\lg K_1 4.4, \mu 0.05 [(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4]\}$. Полученные значения констант образования в водном растворе протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] ($\lg \beta_2^\circ 11.7 \pm 0.2, \lg K_3^\circ 2.5 \pm 0.2$) сравнить не с чем в виду отсутствия в доступной литературе даже оценочных значений этих величин. Погрешность определения констант потенциометрическим методом оценивали, как экспериментальную, исходя из обработки результатов серии опытов. Малый выход протонированного и биядерного криптанов никеля(II) (рис. 3) создавал определенные трудности в постановке потенциометрического эксперимента и удовлетворительную сходимость результатов параллельных опытов, что обусловило достаточно большую погрешность определения констант устойчивости $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ и $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$.

Константы устойчивости моно- и биядерного комплексов криптанда[2.2.2] с никелем(II) были также рассчитаны, исходя из электронных спектров поглощения (рис. 2). Константу образования протонированного комплекса по данным спектрофотометрического титрования определить не удалось в виду низкого выхода (<1.5%) данной частицы в условиях эксперимента. Используя программу KEV [39], получили значения констант $\lg K_1^\circ 4.25 \pm 0.18, \lg K_3^\circ 2.71 \pm 0.49$, что удовлетворительно согласуется с результатами потенциометрического титрования.

Приведенные значения погрешностей констант устойчивости, определяемых по данным спектрофотометрического титрования, характеризуют стандартную погрешность оптимизации констант KEV [39]. Высокая погрешность оптимизации констант является не только следствием малых изменений в электронных спектрах поглощения, но и работой в неоптимальном интервале значений оптической плотности ($A < 0.2$). Для спектрофотометрического титрования приходилось использовать малую начальную концентрацию раствора перхлората никеля(II), снижая тем самым точность спектрофотометрических измерений, так как высокая концентрация металла обуславливала бы необходимость поддержания постоянной ионной силы растворов с помощью фонового электролита, соответственно получаемые величины констант не могли быть отнесены к $\mu \rightarrow 0$.

Авторами [24] определены [при 298 К, $\mu 0.1$ (Et_4NClO_4)] константы устойчивости моноядерных комплексов никеля(II) с криптанами [2.2.1] ($\lg K_1 4.28$) и [2.1.1] ($\lg K_1 \leq 4.5$), а также с диазакраун-эфирами [2.2] ($\lg K_1 \leq 2.5$) и [2.1] ($\lg K_1 3.73$). Данные [24] и результаты нашей работы показывают, что бициклические лиганды имеют практически равную устойчивость комплексов с никелем(II), несмотря на то, что одна или две цепи между атомами азота в макроциклах [2.2.1] и [2.1.1] короче, чем у криптанда[2.2.2]. По сравнению с моноциклическими аналогами (диазакраун-эфирами [2.2] и [2.1]) устойчивость комплексов трехмерных лигандов с ионом никеля(II) выше, в чем проявляется выигрыш в стабильности комплекса от пространственного удерживания катиона во внутримолекулярной полости криптанов. Однако выигрыш в устойчивости комплекса от удерживания катиона металла стенками трехмерной полости криптанда проявляется только по отношению к комплексам с моноциклическими лигандами. Устойчивость $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ значительно ниже устойчивости комплекса никеля(II) с хелатирующим бидентантным *N*-донорным лигандом, имеющим открытую цепь, этилендиамином ($\lg K^\circ 7.36$ [40]). Если сопоставить константы устойчивости биаммиачного комплекса никеля(II) ($\lg \beta^\circ 4.82$ [41]) и этилендиаминового комплекса никеля(II) [40], можно оценить

величину хелатного эффекта при образовании комплексной частицы с этилендиамином: $\lg K_{\text{сел}}^{\circ} = \lg K^{\circ}([\text{NiEn}]^{2+}) - \lg \beta^{\circ}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 7.36 - 4.82 = 2.54$. При образовании моноядерного криптанного комплекса никеля(II) топологическое несоответствие размера Ni^{2+} величине полости криптанда[2.2.2] не позволяет макроциклу оптимально построиться под размер катиона. Сжатие полости криптанда вдоль оси азот–азот, а также растяжение в поперечных плоскостях требует дополнительных затрат энергии на организацию структуры, что сказывается на устойчивости комплекса. Расчет криптанного эффекта по аналогии с хелатным $\{\lg K_{\text{сгруп}}^{\circ} = \lg K^{\circ}([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \lg \beta^{\circ}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 4.58 - 4.82 = -0.24\}$ дает величину, демонстрирующую не только отсутствие выигрыша в устойчивости комплекса за счет удерживания стенками полости макроцикла, но и отсутствие хелатного эффекта при координировании иона никеля(II) двумя атомами азота макроцикла.

Таким образом, в настоящей работе посредством квантово-химических расчетов *in vacuo* установлена структура и основные параметры комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] различного состава. Потенциометрическим методом уточнено численное значение константы устойчивости в водном растворе моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2], а также определены константы устойчивости протонированного и биядерного криптанов никеля(II). Показано, что затраты энергии на искажение полости макроцикла с двумя донорными атомами азота при координировании иона Ni^{2+} не позволяют проявиться хелатному эффекту и нивелируют криптантный эффект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали криптан[2.2.2] ($\geq 99\%$, Merck KGaA), перхлорат никеля(II) (ХЧ) и хлорную кислоту (ХЧ). Содержание основного вещества $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в кристаллогидрате уточняли титрованием соли никеля(II) раствором трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора мурексида. Концентрацию HClO_4 определяли титрованием точных навесок буры в присутствии метилового оранжевого.

Определение констант устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] проводили при

температуре 298 К методом потенциометрического титрования с использованием пары стеклянный–хлорсеребряный электрод. Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе РНМЕТР [37]. В качестве вспомогательных величин при расчетах использовали константы протонирования криптанда[2.2.2], полученные в отдельном эксперименте [38], и константу автопротолиза воды.

Для определения констант образования моноядерного и протонированного криптаных комплексов никеля(II) проводили титрование раствора криптанда[2.2.2] (5×10^{-3} моль/л) в ячейке раствором титранта, содержащим перхлорат никеля(II) (3×10^{-2} моль/л) и хлорную кислоту (8×10^{-2} моль/л), в условиях отсутствия избытка иона никеля(II) относительно лиганда. Для определения константы образования биядерного криптана никеля(II) проводили титрование раствора криптанда[2.2.2] (5×10^{-3} моль/л) в ячейке раствором титранта, содержащим перхлорат никеля(II) (6×10^{-2} моль/л) и хлорную кислоту (4×10^{-2} моль/л), в условиях создания избытка иона никеля(II) относительно лиганда. Чтобы создать в ячейке уровень pH, не превышающий 8.0, с целью предотвращения образования гидросокомплексов никеля(II), первую порцию титранта вводили в количестве ≈ 1 мл, последующие порции титранта составляли ≈ 0.3 мл при объеме ячейки 20 мл.

Эксперимент проводили в отсутствие фонового электролита при малых концентрациях веществ. Ионная сила (μ) раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.035, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$).

Электронные спектры поглощения регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV1800 в диапазоне длин волн 350–1100 нм. Водный раствор перхлората никеля(II) (7.5×10^{-3} моль/л) титровали водным раствором, содержащим криптан[2.2.2] (7.5×10^{-2} моль/л) и хлорную кислоту (3.8×10^{-2} моль/л), в стандартной кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Начальный объем раствора составлял 2.5–2.7 мл, прибавляли 20–22 порции титранта объемом 30 мкл каждая. Константы равновесия по спектро-

фотометрическим данным рассчитывали при помощи программного обеспечения KEV [39].

Геометрические параметры моноядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC (версия 8.2.0) [42], частично основанного на коде GAMESS (US) [43] в рамках теории функционала плотности. Использован трехпараметрический функционал Беке–Ли–Янга–Парра B3LYP [44] и базисный набор 6-31G* [45]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводили вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализацию молекулярных моделей осуществляли при помощи программного обеспечения ChemCraft [46]. Все расчеты проводили *in vacuo*. В качестве начального приближения для всех структур использовали результаты предыдущих вычислений для комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] [35].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гамов Георгий Александрович, ORCID: <https://0000-0002-5240-212X>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (проект FZZW-2023-0008) при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № МК-923.2022.1.3) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
- Lehn J.M. // Struct. Bond. 1973. Vol. 16. P. 1. doi 10.1007/BFb0004364
- Lehn J.M. // Pure Appl. Chem. 1980. Vol. 52. N 10. P. 2303. doi 10.1351/pac198052102303
- Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. doi 10.31857/S0044457X20110197; Tsivadze A.Y., Chernyad'ev A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 11. P. 1662. doi 10.1134/S0036023620110194
- Kirschner S., Peters M., Yuan K., Uzelac M., Ingleston M.J. // Chem. Sci. 2022. Vol. 13. P. 2661. doi 10.1039/d2sc00303a
- D-Amato A., Sala G. D. // Catalysts. 2021. Vol. 11. N 12. P. 1545. doi 10.3390/catal11121545
- Scott P.J., Kilbourn M.R. // Appl. Radiat. Isot. 2007. Vol. 65. N 12. P. 1359. doi 10.1016/j.apradiso.2007.04.020
- Kuntzsch M., Lamparter D., Bruggener N., Muller M., Kienzle G.J., Reischl G. // Pharmaceutic. 2014. Vol. 7. P. 621. doi 10.3390/ph7050621
- Blevins D.W., Rigney G.H., Fang M.Y., Akula M.R., Osborne G.R. // Nucl. Med. Biolog. 2019. Vol. 74–75. P. 41. doi 10.1016/j.nucmedbio.2019.07.008
- Garcia J., Neelavalli J., Haacke E. M., Allen M.J. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N 48. P. 12858. doi 10.1039/C1CC15219J
- Garcia J., Allen M.J. // Inorg. Chim. Acta. 2012. Vol. 393. P. 324. doi 10.1016/j.ica.2012.07.006
- Ekanger L.A., Polin L.A., Shen Y., Haacke E.M., Martin P.D., Allen M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. N 48. P. 14398. doi 10.1002/anie.201507227
- Bailey M.D., Jin G.-X., Carniato F., Botta M., Allen M.J. // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. N 9. P. 3114. doi 10.1002/chem.202004450
- Leone L., Guarnieri L., Martinelli J., Sisti M., Penoni A., Botta M., Tei L. // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. N 46. P. 11811. doi 10.1002/chem.202101701
- Huh D.N., Ziller J.W., Evans W.J. // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 15. P. 9613. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01049
- Chung A.B., Huh D.N., Ziller J.W., Evans W.J. // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7. N 22. P. 4445. doi 10.1039/D0QI00746C
- Goodwin C.A.P., Giansiracusa M.J., Greer S.M., Nicholas H.M., Evans P., Vonci M., Hill S., Chilton N.F., Mills D.P. // Nat. Chem. 2021. Vol. 13. N 3. P. 243. doi 10.1038/s41557-020-00595-w
- Bento M.A., Realista S., Viana A.S., Ferraria A.M., Martinho P.N. // Sustainability. 2021. Vol. 13. P. 4158. doi 10.3390/su13084158
- Zejli H., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L., Naranjo-Rodriguez I., Elbouhouti H., Choukairi M., Bouchta D., Temsamani K.R. // Anal. Lett. 2007. Vol. 40. N 14. P. 2788. doi 10.1080/00032710701577906

20. Woodruff A., Pohl C.A., Bordunov A., Avdalovic N. // *J. Chromatogr. (A)*. 2003. Vol. 997. N 1–2. P. 33. doi 10.1016/s0021-9673(03)00550-8
21. Vanatta L.E., Woodruff A., Coleman D.E. // *J. Chromatogr. (A)*. 2005. Vol. 1085. N 1. P. 33. doi 10.1016/j.chroma.2005.01.048
22. McDonagh A.W., McNeil B.L., Patrick B.O., Ramogida C.F. // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60. N 13. P. 10030. doi 10.1021/acs.inorgchem.1c01274
23. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D. // *Chem. Rev.* 1985. Vol. 85. N 4. P. 271. doi 10.1021/cr00068a003
24. Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // *Helv. Chim. Acta.* 1977. Vol. 60. N 8. P. 2633. doi 10.1002/hlca.19770600815
25. Buschman H.-J., Cleve E., Schollmever E. // *J. Coord. Chem.* 1997. Vol. 42. P. 127. doi 10.1080/00958979708045285
26. Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // *ЖФХ.* 2021. Т. 95. № 5. С. 758. doi 10.31857/S0044453721050162; Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2021. Vol. 95. N 5. P. 968. doi 10.1134/S0036024421050162
27. Anderegg G. // *Helv. Chim. Acta.* 1975. Vol. 58. N 4. P. 1218. doi 10.1002/hlca.19750580427
28. Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M. J. // *Helv. Chim. Acta.* 1979. Vol. 62. N 5. P. 1531. doi 10.1002/hlca.19790620518
29. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
30. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. С. 411.
31. MacDonald D.J. // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. N 12. P. 2269. doi 10.1021/ic50058a034
32. Royer D.J., Schievelbein V.H., Kalyanaraman A.Ft., Bertrand J.A. // *Inorg. Chim. Acta.* 1972. Vol. 6. N 2. P. 307. doi 10.1016/S0020-1693(00)91804-8
33. Erkizia E., Conry R.R. // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. N 8. P. 1674. doi 10.1021/ic990931f
34. Blanchard S., Neese F., Bothe E., Bill E., Weyhermuller T., Wieghardt K. // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44. N 10. P. 3636. doi 10.1021/ic040117e
35. Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. №N 11. С. 1577. doi 10.31857/S0044457X2111009X; Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. N 11. P. 1696. doi 10.1134/S0036023621110097
36. Gamov G., Dushina S., Sharnin V., Zavalishin M. // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11. N 12. P. 1959. doi 10.2478/s11532-013-0325-1
37. Бородин В. А., Козловский Е. В., Васильев В. П. // *ЖНХ.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
38. Исаева В. А., Шарнин В. А. // *ЖФХ.* 2018. Т. 92. № 4. С. 600. doi 10.7868/S0044453718040131; Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2018. Vol. 92. N 4. P. 710. doi 10.1134/S0036024418040088
39. Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta.* 2019. Vol. 198. P. 200. doi 10.1016/j.talanta.2019.01.107
40. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Коорд. хим.* 1989. Т. 15. № 11. С. 1576.
41. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Коорд. хим.* 1985. Т. 11. № 5. С. 666.
42. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
43. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. N 11. P. 1347. doi 10.1002/jcc.540141112
44. Becke A. D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
45. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A., Redfern P.C., Curtiss L.A. // *J. Comp. Chem.* 2001. Vol. 22. P. 976. doi 10.1002/jcc.1058
46. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>

Structure and Stability of Nickel(II) Complexes with Cryptand[2.2.2]

V. A. Isaeva^{a,*}, G. A. Gamov^a, A. S. Katolikova^a, and E. I. Pogodina^a

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: kvol1969@gmail.com*

Received September 21, 2022; revised October 14, 2022; accepted October 17, 2022

The values of the stability constants of the mononuclear, protonated and binuclear complexes of nickel(II) with cryptand [2.2.2] were determined using potentiometric titration at ionic strength value $\mu \rightarrow 0$ and temperature of 298 K. The structure and the most important geometric characteristics of Ni²⁺ cryptates were optimized via quantum chemical calculations performed *in vacuo*.

Keywords: cryptand[2.2.2], nickel(II), complex formation, stability constant