

УДК 541.49+546.723+543.421/.424

## ОБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

*С.А. Мирсайязнова, Р.Р. Амиров, З.З. Ибрагимова, З.А. Сапрыкова*

### Аннотация

Методом электронной спектроскопии изучено образование комплексов железа(III) с салициловой кислотой ( $H_2Sal$ ) в воде и растворах различных ПАВ. Показано, что образование комплекса  $[FeSal]^+$  затруднено вследствие солюбилизации молекулярной формы лиганда мицеллами неионных ПАВ или связывания ионов железа анионными мицеллами. Образование трис-салицилатного комплекса железа не зависит от наличия в растворе неионных или анионных ПАВ, но стимулируется благодаря ассоциации с мономерными частицами катионных ПАВ, а также катионами бария.

### Введение

Выявление закономерностей образования ионных ассоциатов и комплексов остается одной из важных задач координационной химии. Традиционно равновесные реакции комплексообразования изучаются в жидких гомогенных системах типа воды, органических и смешанных растворителей [1]. Процессы экстракции проводят в смесях растворителей с четкой границей раздела. Значительно реже средой являются микрогетерогенные системы, в частности, растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наиболее изученным в таких средах является так называемый «мицеллярный катализ» [2] – ускорение многих органических реакций, например гидролиза сложных эфиров, моделирующих процессы с участием ферментов. Известны кинетические исследования и для процессов с неорганическими реагентами, в том числе металлокомплексами [3, 4]. Гораздо менее изучено влияние ПАВ на равновесие образования комплексов. Между тем реакции комплексообразования в водных растворах ПАВ лежат в основе многих процессов, например, в количественном анализе металлов и ПАВ [5, 6], в мицеллярной экстракции и ультрафильтрации [4, 7] и т. п. Систематическое исследование влияния различных ПАВ на равновесие комплексообразования ряда  $3d$ -переходных ионов и Gd(III) с лигандами разного типа: аминокарбоксильными комплексонами [8], этилендиамином [9], тиоцианат-ионами [10], анионами диалкилдитиоокислот фосфора [11], ароматическими лигандами [12, 13] – позволило выявить ряд закономерностей таких реакций, проанализированных в монографии [14].

## 1. Комплексообразование ароматических лигандов с ионами металлов в растворах ПАВ

Интересные результаты получены для реакций с участием салициловой кислоты ( $H_2Sal$ ): затруднение образования моносалицилатного комплекса железа(III) в растворах неионных и катионных ПАВ объяснено в [12] мицеллярной сольубилизацией молекул лиганда. В то же время для ионов  $Gd(III)$ ,  $Cu(II)$  и  $Mn(II)$ , не образующих прочных комплексов с салициловой кислотой, обнаружены частицы состава  $[M(HSal)_n]^0$ , связанные с мицеллами неионных ПАВ [13]. В области накопления указанных соединений наблюдали значительный (в 2–2.5 раза) рост скорости спин-решеточной релаксации протонов, что в подобных случаях трактуется как замедление вращения парамагнитной частицы в результате связывания с поверхностью больших частиц (к примеру, мицелл) [14]. Кроме того, факт связывания неионным ПАВ ионов гадолиния в растворе салициловой кислоты был подтвержден по результатам анализа фазы коацервата, выделяющегося при нагревании в результате так называемой «экстракции в точке помутнения» [15].

Равновесия с участием бис- и трис-салицилатных комплексов железа(III) в растворах ПАВ до сих пор не изучались. Между тем подобные системы представляют значительный интерес для выяснения возможностей образования тройных комплексов катион-лиганд-ПАВ, как это обнаружено, например, для комплексов железа с фенантролином и его производными [16] или с ферроном [17]. Кроме того, информация о модификации комплексообразующей способности салициловой кислоты с помощью разнообразных ПАВ полезна с точки зрения развития аналитического приложения подобных систем [6].

Еще одним интересным аспектом, определяющим взаимодействие лигандов с катионами металлов, является способность присутствующих в воде противоионов ассоциировать с образующимися анионными комплексами. Данный эффект был обнаружен нами для комплексов железа(III) с 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфат-ионами (тироном) в растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов [18], и представляло интерес проверить возможность подобных взаимодействий для однотипных салицилатных комплексов.

Железо(III) образует с салицилат-ионами окрашенные моно-, бис- и трис-лигандный комплексы, что позволяет использовать спектрофотометрию в видимой области в качестве основного метода исследования.

## 2. Реактивы и оборудование

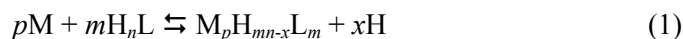
В работе использовали салициловую кислоту, салицилат натрия, гидроксид калия и сульфат железа(III) марки «ч.д.а.», оксиэтилированный изо-октилфенол Triton X-100 (TX100), оксиэтилированный изо-октилфенол Triton X-405 (TX405), оксиэтилированный додеканол Brij-35 (Brij35) производства фирмы «ICN».

Растворы готовили на дистиллированной воде. Кислотность среды контролировали с использованием рН-метра Orion 420A+ (ThermoOrion) с комбинированным электродом Orion 91-57 BN, калиброванным по буферам 4.01, 7.00 и 9.21 (Mettler-Toledo).

Спектры поглощения в области длин волн 350–900 нм записывали на приборе Lambda EZ210 (Perkin Elmer) относительно воды. Использовали кварцевые кюветы с толщиной пропускающего слоя 1 см.

Для характеристики эффектов ПАВ на равновесия комплексообразования использовали кажущиеся константы  $K^{\text{app}}$  с учетом неизменности стехиометрии реакции между катионом и лигандом.

Для математической обработки данных использовали набор возможных реакций между ионами металла (M) и лигандами ( $H_nL$ ) типа:



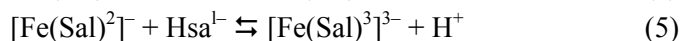
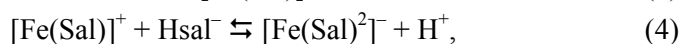
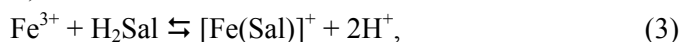
(заряды для простоты опущены), которые записывали в матричной форме в виде комбинации базисных частиц  $B_i$  (M,  $H_nL$  и др.) со своими стехиометрическими коэффициентами  $n_i$  и константами равновесия  $K_j$ :



Такая форма записи реакций (2) необходима для проведения процедуры оптимизации величин  $K_j$  и характеристических параметров  $X_j$  образующихся частиц ( $X = \epsilon$  (коэффициент экстинкции комплекса),  $n_H$  (молярная функция образования) и т. п.) с использованием программы компьютерной обработки данных CPRESSP [19]. Математическая модель системы представляет собой совокупность  $j$  уравнений типа (2) и призвана дать ее адекватное и полное описание в пределах изученных диапазонов концентраций реагентов.

### 3. Результаты и обсуждение

**3.1. Система железо(III) – салициловая кислота.** Эксперименты в растворах ПАВ были предварены уточнением состава, устойчивости и спектральных характеристик салицилатных комплексов железа(III) в широком диапазоне кислотности среды и концентраций реагентов. Для трех известных салицилатных комплексов железа(III)

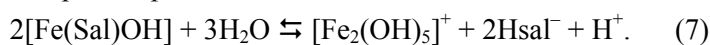


нами были получены следующие спектральные параметры:  $[Fe(Sal)]^+$  ( $\lambda_{\text{max}}$  520 нм,  $\epsilon_{\text{max}}$  1550  $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ),  $[Fe(Sal)_2]^-$  ( $\lambda_{\text{max}}$  460 нм,  $\epsilon_{\text{max}}$  3300  $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ),  $[Fe(Sal)_3]^{3-}$  ( $\lambda_{\text{max}}$  427 нм,  $\epsilon_{\text{max}}$  4300  $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ).

Сравнительно невысокая устойчивость комплексов приводит к необходимости использования высокой концентрации лиганда для их образования (например, для трис-комплекса – более 20 мМ салицилата натрия). В связи с этим при меньших количествах лиганда в слабокислых-щелочных средах возможно образование гидроксокомплексов. Так, помимо известных реакций комплексообразования (3)–(5) нами было установлено, что в условиях недостатка лиганда в растворе образуется смешанный гидроксокомплекс



который в более щелочной среде теряет лиганд



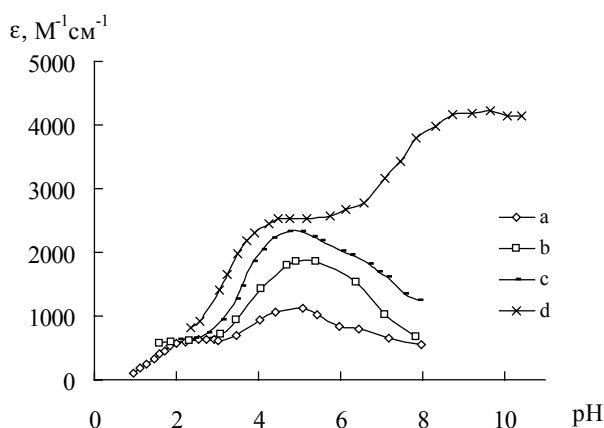


Рис. 1. Изменение поглощения при 427 нм в растворах Fe(III) и салициловой кислоты.  $C_{\text{Fe}} = 0.5$  мМ,  $C_{\text{Sal}} = 1$  (a), 5 (b), 10 (c), 23 (d) мМ

Образованием этих комплексов вызван спад на зависимостях оптической плотности при pH больше 5 (рис. 1). Со временем из таких растворов выпадает осадок гидроксида железа.

Для описания экспериментальных данных была составлена математическая модель (табл. 1), включающая все известные равновесия, в которых задействованы железо(III) и салициловая кислота (№ 1–5, 7, 8), а также вновь выявленные гидроксо-формы (№ 6, 9). Для металлокомплексов приведены также значения констант устойчивости  $\lg\beta$ , рассчитанные с использованием значений  $pK_a$  лиганда и  $pK_w$ .

Табл. 1

Равновесия, входящие в состав математической модели системы железо(III) – салициловая кислота

№	Равновесие	$\lg K \pm 0.1$	$\lg\beta$
1	$\text{H}_2\text{Sal} = \text{HSal}^- + \text{H}^+$	-3.2	
2	$\text{H}_2\text{Sal} = \text{Sal}^{2-} + 2\text{H}^+$	-16.2	
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})]^+ + 2\text{H}^+$	0.3	16.5
4	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})_2]^+ + 4\text{H}^+$	-4.8	27.4
5	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-} + 6\text{H}^+$	-13.9	34.7
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})\text{OH}]^0 + 3\text{H}^+$	-4.0	26.2
7	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	-3.0	11
8	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	-6.3	21.7
9	$2\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_5]^+ + 5\text{H}^+$	-9.3	60.6

Из полученных результатов следует также, что биядерный гидроксокомплекс железа(III) практически не поглощает в видимой области спектра, тогда как для частиц  $[\text{Fe}(\text{Sal})\text{OH}]$ , например, при длине волны 460 нм  $\epsilon = 1245 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (ср. с  $620 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  для  $[\text{FeSal}]^+$  и  $2850 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  для  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^+$ ).

**3.2. Система железо(III) – салициловая кислота – неионные ПАВ.** Выявленное ранее [12, 20] кажущееся ослабление прочности моносалицилатного

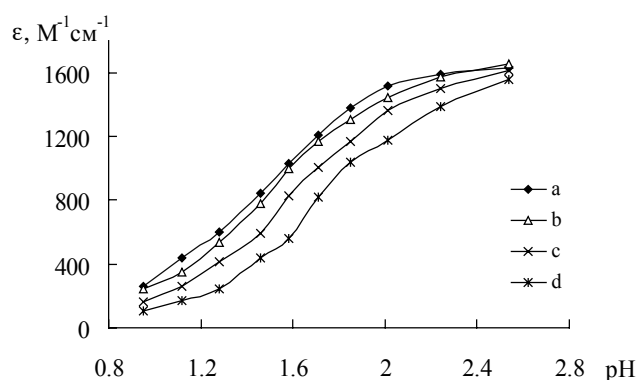


Рис. 2. Влияние добавок неионного ПАВ Brij-35 на поглощение  $\epsilon$  при длине волны 520 нм в растворах Fe(III) и салициловой кислоты.  $C_{\text{Fe}} = 0.5$  мМ,  $C_{\text{Sal}} = 1$  мМ,  $C_{\text{ПАВ}} = 0$  (а), 1 (б), 5 (с), 10 (д) мМ

тилфенола Triton X-100 было объяснено солюбилизацией молекулярной формы лиганда мицеллами по схеме (1).

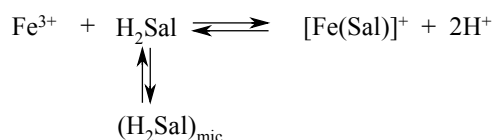


Схема (1)

Для установления роли строения молекулы неионного ПАВ в эффективности его влияния на равновесие комплексообразования Fe(III) с  $\text{H}_2\text{Sal}$  были проведены эксперименты с использованием оксиэтилированного додеканола Brij-35 (рис. 2).

Сдвиг оптических кривых в сторону больших pH при увеличении концентрации НПАВ свидетельствует о нарастающем затруднении образования комплекса  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$  по уравнению (3). Учитывая неизменность состава комплекса при переходе от воды к мицеллярному раствору, эффект ПАВ был охарактеризован следующими величинами кажущихся констант равновесия,  $\lg K^{\text{app}}$  (в скобках – содержание НПАВ, мМ):  $0.28 \pm 0.02$  (0),  $0.17 \pm 0.03$  (1),  $-0.06 \pm 0.03$  (5),  $-0.36 \pm 0.03$  (10).

В работе [21] был предложен способ описания влияния неионных ПАВ на равновесие комплексообразования в растворах тиоцианатных комплексов кобальта(II) с использованием уравнений (заряды для простоты опущены) типа:



где дифильный компонент (Т) учитывается как участник реакции со стехиометрическим коэффициентом  $m = 1$ ; в водной среде принимают  $m = 0$ .

В работах [12, 20] аналогичный подход был применен к анализу влияния неионных мицелл на кислотные свойства салициловой кислоты. Было показано, что кажущееся ослабление кислотности салициловой кислоты в растворах НПАВ можно описать через связывание ее молекулярной формы по следующему равнению:



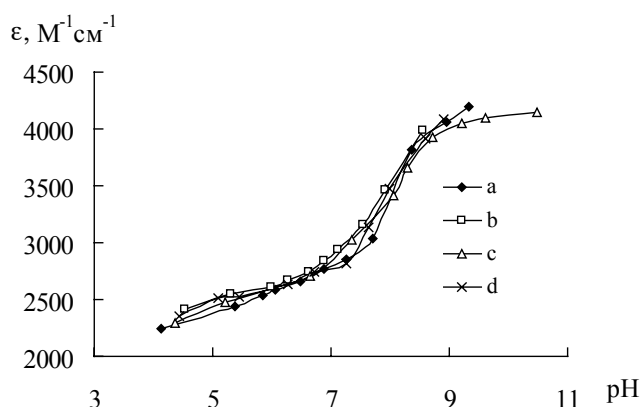


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon_{427}$  от pH в системе Fe(III)-H<sub>2</sub>Sal в воде (a) и растворах НПAB: Brij-35 (b), Triton X-405 (c), Triton X-100 (d).  $C_{Fe} = 0.5$  мМ,  $C_{Sal} = 23$  мМ,  $C_{ПAB} = 10$  мМ

В результате математической обработки данных кислотно-основного титрования H<sub>2</sub>Sal в растворах Triton X-100 было определено следующее значение константы взаимодействия:  $\lg K^9 = 2.05 \pm 0.03$ . В растворе Tween 40 для константы связывания салициловой кислоты и ПАВ была получена величина  $\lg K^9 = 2.3 \pm 0.1$ .

Спектральные кривые, представленные на рис. 2, также были смоделированы с учетом образования моносалицилатного комплекса железа, и было установлено, что вся совокупность экспериментальных данных описывается моделью, включающей, помимо равновесий (1)–(3) из табл. 1, уравнение (9) с константой  $\lg K^9 = 2.2 \pm 0.1$ . Таким образом, столь разные неионные ПАВ как оксиэтилированные аддукты октилфенола (Triton X-100), алкилсорбитана (Tween 40) и додеканола (Brij-35) примерно с одинаковой силой подавляют образование моносалицилатного комплекса железа в результате параллельного протекания мицеллярного связывания молекулярной формы лиганда (схема 1).

Все предыдущие исследования системы железо(III) – салициловая кислота в растворах ПАВ [12, 20] ограничивались только первой ступенью комплексообразования. В связи с этим нами было проверено влияние различных неионных ПАВ на образование бис- и трис-салицилатных комплексов железа в широкой области pH и концентраций компонентов.

Как оказалось, при высокой концентрации лиганда (23 мМ H<sub>2</sub>Sal), обеспечивающей образование бис- и трис-салицилатного комплексов, добавки всех использованных в работе неионных ПАВ практически не оказывают влияния на ход оптических кривых (рис. 3).

Аналогичные эксперименты были проведены для растворов с меньшим содержанием лиганда (5 и 10 мМ), где наряду с бис-салицилатным комплексом образуются простые и смешанные гидроксокомплексы по уравнениям (6), (7).

Как оказалось, для свежеприготовленных растворов влияние неионных ПАВ на кривые светопоглощения в системе железо(III) – салициловая кислота в области  $pH > 3$  отсутствует или незначительно препятствует гидролизу на начальной стадии.

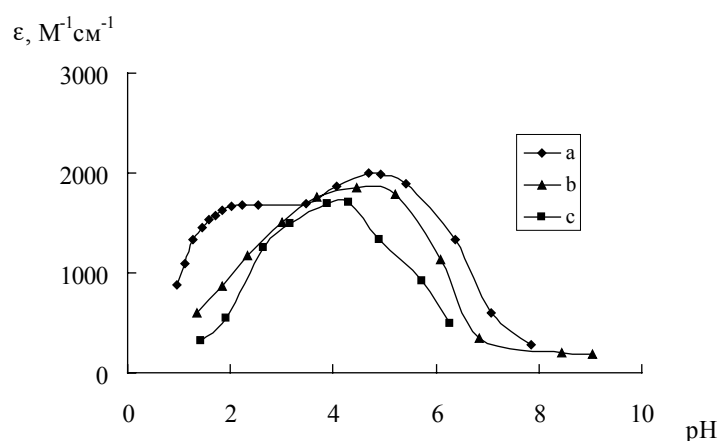


Рис. 4. Влияние добавок додецилсульфата натрия на светопоглощение при 520 нм в растворах в системе Fe(III) – салициловая кислота.  $C_{Fe} = 0.5$  мМ,  $C_{Sal} = 5$  мМ,  $C_{ПАВ} = 0$  (a), 7 (b), 50 (c) мМ

**3.3. Система железо(III) – салициловая кислота – ПАВ.** Ранее [20] отмечалось, что присутствие анионного ПАВ додецилсульфата натрия подавляет образование моносалицилатного комплекса железом(III) вследствие конкурентного связывания катионов  $Fe^{3+}$  мицеллами (схема 2).

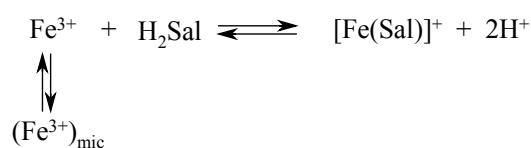


Схема (2)

Анализ изменения поглощения при 520 нм в области pH 1–3 (рис. 4) подтверждает, что образование комплекса  $[FeSal]^+$  весьма затруднено как в присутствии анионных мицелл (50 мМ SDS при критической концентрации мицеллообразования в воде ККМ = 8 мМ [20]), так и при концентрации ПАВ чуть ниже ККМ (7 мМ), когда ионы  $Fe^{3+}$ , тем не менее, прочно связаны в предмицеллярные агрегаты [14]. При недостатке лиганда в присутствии додецилсульфат-ионов затрудняется образование бис-салицилатного комплекса железа, и, соответственно, в большем количестве образуются неокрашенные гидроксокомплексы.

В растворах с избытком лиганда, обеспечивающим формирование бис- и трис-лигандного комплексов, при переходе в нейтральную и щелочную области влияние анионного ПАВ сходит на нет. Это согласуется с повышением прочности в ряду  $[FeSal]^+ - [Fe(Sal)_2]^- - [Fe(Sal)_3]^{3-}$  и, соответственно, уменьшением способности анионных мицелл влиять на равновесия (2) и (3) вследствие конкуренции с лигандом за связывание с ионами железа.

**3.4. Влияние катионных ПАВ на образование салицилатных комплексов железа.** Как было обнаружено ранее в работе [12], катионные ПАВ затрудняют образование моносалицилатного комплекса железа(III) по той же причине, что и неионные, т. е. в результате конкурентной сольubilизации молекуляр

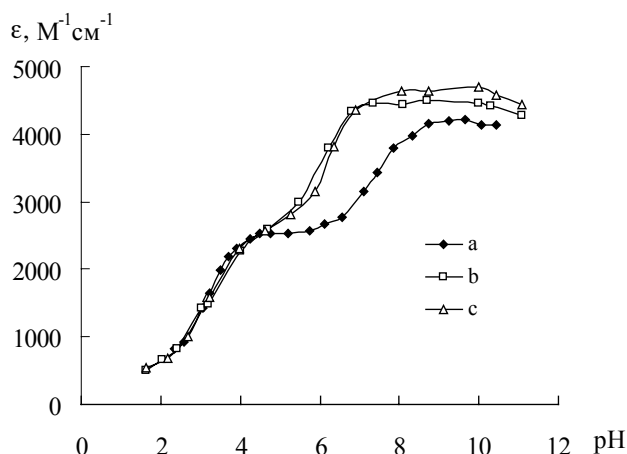


Рис. 5. Зависимость  $\epsilon_{427}$  от pH в системе Fe(III) – H<sub>2</sub>Sal в воде (a) и растворах КПАВ: DePyC (b), DPyB (c).  $C_{\text{Fe}} = 0.5$  mM,  $C_{\text{Sal}} = 5$  mM,  $C_{\text{ПАВ}} = 50$  mM

ной формы H<sub>2</sub>Sal (схема 1). Учитывая способность катионов ПАВ образовывать ассоциаты с анионными комплексами металлов, а катионных мицелл – прочно связывать дифильные противоионы (к таковым относятся и анионы Hsal<sup>−</sup>), представляло интерес проверить влияние КПАВ на равновесие образования бис- и трис-салицилатов железа.

Как видно из рис. 5, добавки значительных количеств хлорида децилпиридиния DePyC (находящегося в растворе в виде отдельных ионов) и бромида додецилпиридиния DPyB (существующего, в основном, в виде мицелл) не оказывают никакого влияния на кривые светопоглощения в области pH 2–5, где образуется комплекс [Fe(Sal)<sub>2</sub>]<sup>−</sup>. Это указывает как на неспособность объемистого комплексного моноаниона ассоциировать с дифильными катионами, так и на отсутствие связывания салицилат-ионов с поверхностью катионных мицелл. Между тем диапазон pH накопления частиц [Fe(Sal)<sub>3</sub>]<sup>3−</sup> в растворах этих катионных ПАВ существенно сдвигается в слабокислую область, что обычно характеризуется как «кажущееся» упрочнение комплекса. При этом действие ПАВ заключается именно в образовании ассоциатов трис-комплекса с отдельными катионами алкилпиридиния, поскольку рост мицеллярной доли ПАВ в растворе (рис. 6) приводит к исчезновению эффекта «кажущегося» упрочнения.

На примере тиоцианатных комплексов кобальта ранее нами было показано, что анионные комплексы можно перенести в мицеллы в виде ассоциатов не только с помощью катионных ПАВ [22], но и с катионами щелочных или щелочноземельных металлов, способных к координации с оксиэтильными цепями неионных ПАВ [10]. В последнем случае имеет место перенос в мицеллы комплекса [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup>, заряд которого нейтрализован «гидрофобизированным» катионом, находящимся в псевдокраун-эфирном окружении.

Ранее нами была сделана попытка обнаружить подобный синергетический эффект на комплексах железа(III) с другим ароматическим лигандом – тироном [18], однако в той системе имела место ассоциация высокозарядных бис- и трис-комплекса с катионами щелочных и щелочноземельных металлов без участия молекул неионного ПАВ. Поскольку отрицательный заряд салицилатных



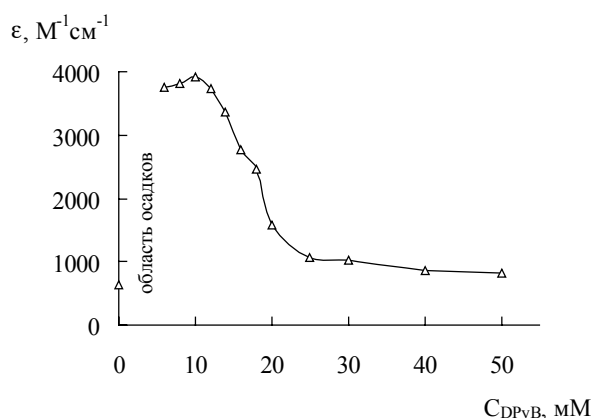


Рис. 6. Изменение  $\epsilon_{427}$  в зависимости от содержания КПАВ в системе Fe(III) – H<sub>2</sub>Sal.  $C_{\text{Fe}} = 0.5$  mM,  $C_{\text{Sal}} = 5$  mM, pH 7

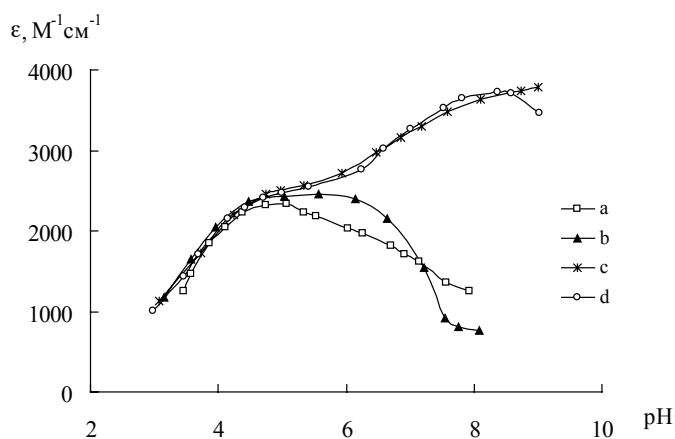


Рис. 7. Зависимость  $\epsilon_{427}$  от pH в системе Fe(III) – H<sub>2</sub>Sal в воде (a), растворах Brij-35 (b), BaCl<sub>2</sub> (c), смеси Brij-35 и BaCl<sub>2</sub> (d).  $C_{\text{Fe}} = 0.5$  mM,  $C_{\text{Sal}} = 10$  mM,  $C_{\text{Brij}} = 1$  mM,  $C_{\text{Ba}} = 50$  mM

комплексов существенно ниже, чем тиронатных, нами была проверена роль неионного ПАВ Brij-35 в возможной ассоциации салицилатных комплексов железа с ионами бария.

Однако и в данном случае оказалось, что взаимодействие катионов бария с частицами  $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$  не зависит от наличия неионного ПАВ в растворе. Результаты исследования влияния катионных ПАВ и солей металлов будут представлены отдельно. Здесь отметим лишь интересный эффект стабилизации трис-салицилатного комплекса железа ионами бария при малом содержании лиганда в растворе (рис. 7).

Как видно из рис. 7, в присутствии соли бария (а также некоторых других солей) наблюдается рост поглощения при длине волны 427 нм. При этом форма и положение максимума полос позволяют однозначно идентифицировать хромофорный центр поглощающих частиц как действительно трис-салицилатный комплекс железа(III). Ни один из катионов щелочных металлов подобного стимулирующего действия на образование трис-лигандного комплекса железа с

салициловой кислотой не оказал. Таким образом, в случае как тирона, так и салициловой кислоты ассоциация с катионами щелочноземельных металлов существенно повышает прочность их высших комплексов с ионами железа(III).

### Summary

*S.A. Mirsaizyanova, R.R. Amirov, Z.Z. Ibragimova, Z.A. Saprykova.* Formation of iron(III) salicylic complexes in aqueous surfactant solutions.

Complex formation between iron(III) and salicylic acid ( $H_2Sal$ ) in water and aqueous surfactant solutions was studied spectrophotometrically. The formation of  $[FeSal]^+$  complex appeared to be hindered due to solubilization of the molecular form of ligand by the micelles of nonionic surfactants, or binding of iron ions by anionic micelles. The formation of iron tris-salicylate does not depend on the presence of nonionic or anionic surfactant in solution, but is stimulated because of the association with the monomer particles of cationic surfactant, and also the barium cations.

### Литература

1. Филалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
2. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. Физико-химические основы мицеллярного катализа // Усп. химии. – 1973. – Т. 42, № 10. – С. 1729–1756.
3. Fletcher P.D.I., Reinsborough V.C. Effect of short-chained sodium alkylsulfate micelles on the kinetics of metal complex formation // Can. J. Chem. – 1981. – V. 59, No 9. – P. 1361–1367.
4. Gazzaz H.A., Robinson B.H. Kinetics involving divalent metal ions and ligands in surfactant self-assembly systems: applications to metal-ion extraction // Langmuir. – 2000. – V. 16, No 23. – P. 8685–8691.
5. Burguera J.L., Burguera M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future // Talanta. – 2004. – V. 64, No 5. – P. 1099–1108.
6. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Усп. химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 380–389.
7. Pramauro E., Pelizzetti E. Surfactants in analytical chemistry: application of organized amphiphilic media // Comprehens. Analyt. Chem., V. XXXI / Ed. S.G. Weber. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 540 p.
8. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Улахович Н.А., Ибрагимова З.З. Реакции комплексообразования в растворах поверхностно-активных веществ. I. Магнитно-релаксационное исследование реакций ряда переходных металлов с комплексонами в растворах алкилсульфатов натрия // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 12. – С. 1946–1953.
9. Амиров Р.Р., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Матюгичева У.В. Образование комплекса меди(II) с этилендиамином и децилсульфат-ионами в воде и его кристаллическая структура // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 12. – С. 1966–1971.
10. Амиров Р.Р. Влияние катионов на образование комплексов кобальта(II) с тиоцианат-ионами в растворах неионных мицелл // Координац. химия. – 2003. – Т. 29, № 8. – С. 600–604.
11. Амиров Р.Р., Скворцова Е.А., Матюгичева У.В., Нугаева З.Т., Сапрыкова З.А. Взаимодействие никеля(II) с анионами короткоцепочечных диалкилдитиоокислот фосфора в водных растворах ПАВ // Коллоидн. журн. – 2002. – Т. 63, № 1. – С. 29–33.

12. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З.* Комплексообразование железа(III) с салициловой кислотой в присутствии катионного и неионного ПАВ // Коллоидн. журн. – 1998. – Т. 60, № 4. – С. 437–441.
13. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З.* Особенности комплексообразования меди(II), марганца(II) и гадолиния(III) с салициловой, бензойной и сульфосалициловой кислотами в водных растворах неионного ПАВ // Коллоидн. журн. – 1998. – Т. 60, № 3. – С. 293–299.
14. *Амиров Р.Р.* Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. – Казань: Новое знание, 2005. – 316 с.
15. *Mustafina A., Elistratova J., Burilov A. et al.* Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents // Talanta. – 2006. – V. 68, No 3. – P. 863–868.
16. *Oswaldowski S., Kuszewska W.* Spectrophotometric and electrophoretic studies on character of interactions between iron(II)-( $\alpha$ -diimine) chelates and (anionic, neutral, cationic) micelles // Colloids and Surfaces. – 2004. – V. 233. – P. 117–128.
17. *Goto K., Taguchi S., Miyabe K., Haruyama K.-I.* Effect of cationic surfactant on the formation of ferron complexes // Talanta. – 1982. – V. 29. – P. 569–575.
18. *Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – В печати.
19. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
20. *Dash A.C., Mohanty A.K.* Reactions in micellar solutions. Part. 6. Complexing of iron(III) by salicylate and some salicylatopentaamine-cobalt(III) ions in aqueous sodium dodecyl sulphate and Triton X-100 media // Indian J. Chem. A. – 1989. – V. 28, No 10. – P. 868–873.
21. *Umebayashi Y., Shin M., Kanzaki R., Ishiguro S.* Thermodynamics of  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  at poly(ethylene oxide) and octylphenyl moieties in micelles of nonionic surfactants // J. Colloid Interf. Sci. – 2001. – V. 237, No 1. – P. 167–173.
22. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Скворцова Е.А., Улахович Н.А.* Синергизм при образовании комплекса кобальта(II) с тиоцианат-ионами в растворах смесей катионного и неионного ПАВ // Коллоидн. журн. – 1999. – Т. 61, № 5. – С. 711.

Поступила в редакцию  
04.09.07

---

**Мирсайязнова Светлана Анатольевна** – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Амиров Рустэм Рафаэльевич** – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.  
E-mail: [ramirov@ksu.ru](mailto:ramirov@ksu.ru)

**Ибрагимова Зилия Зайтуновна** – кандидат химических наук, инженер Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Сапрыкова Зоя Афанасьевна** – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.