

УДК 661.18 : 547.233

Е. П. Жильцова¹, М. Р. Ибатуллина^{1,2}, С. С. Лукашенко¹, Т. Н. Паширова¹,
М. П. Кутырева², Л. Я. Захарова¹

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 1-АЛКИЛ-4-АЗА-1-АЗОНИАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН БРОМИДОВ
С КАТИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТОНЕ**

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Акад. Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия. E-mail: Zhiltsova@iopc.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18, 420008 Казань, Россия

Спектрофотометрическим методом (методами Остромысленского – Жоба и молярных отношений) исследовано комплексообразование 1-гексадецил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октан бромида и 1-этил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октан бромида с нитратом Co(II) и бромидом Cu(II) в ацетоне. Определены характеристики комплексов (стехиометрия, константа устойчивости) и процесса комплексообразования (изменение свободной энергии Гиббса). Установлена их зависимость от природы металла и структуры лиганда (его гидрофобности).

Ключевые слова: алкилированное производное DABCO, переходные металлы, комплексообразование, константа устойчивости комплекса.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.48

E. P. Zhil'tsova¹, M. R. Ibatullina^{1,2}, S. S. Lukashenko¹, T. N. Pashirova¹, M. P. Kutyreva², L. Ya. Zakharova¹

**COMPLEXATION OF 1-ALKYL-4-AZA-1-AZONIABICYCLO[2.2.2]OCTANE BROMIDES
WITH TRANSITION METAL CATIONS IN ACETONE**

¹A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of RAS,
8 Arbuzov St., Kazan, 420088, Russia
E-mail: Zhiltsova@iopc.ru

²Kazan (Volga Region) Federal University,
18 Kremlyovskaya St., Kazan, 420008, Russia

The complexation of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide and 1-ethyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide with nitrate Co (II) and bromide Cu (II) in acetone has been investigated by spectrophotometry (Ostromyslenskii – Job method and molar ratio method). The characteristics of the complexes (stoichiometry and stability constant) and the complexation process (the Gibbs free energy change) were determined. Their dependence on the nature of the metal and the ligand structure (its hydrophobicity) was established.

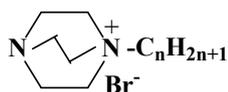
Key words: alkylated derivatives of DABCO, transition metals, complexation, complex stability constant.

Введение

Способность поверхностно-активных веществ (ПАВ) к образованию комплексов с металлами и сами комплексы используются при ионной флотации – очистке и извлечении из сточных вод металлов (молибден, вольфрам, ванадий, платина и др.) [1], при цинковании, меднении и других процессах гальванотехники [2], в магнитно-резонансной томографии [3, 4], в качестве антимикробных и антигрибковых агентов [5], катализаторов реакции Сузуки – Мияура [6], Дильса – Альдера [7], гидрогенизации [8], окисления [9], гидролиза эфиров фосфорных и карбоновых кислот [10, 11] и других химических процессов. Все более широкое применение комплексов ПАВ с металлами и потребность в усилении их функциональной активности приводят к необходимости получения новых представителей этого типа соединений и установления зависимости их свойств от природы ПАВ (лиганда) и металла.

Ранее нами показано, что моноалкилированные производные 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана (АД) проявляют высокую агрегационную, каталитическую, биологическая и солюбилизационную активность [12, 13]. Использование этих соединений в качестве лигандов и переход к их комплексам с металлами может привести к усилению практически полезных свойств АД.

В настоящей работе методами Остромысленского – Жоба и молярных отношений (метод насыщения) исследовано комплексообразование АД разной степени гидрофобности с переходными металлами (Co(II), Cu(II)) в ацетоне. В качестве лигандов выступали 1-гексадецил-4-аза-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромид (АД-16) и 1-этил-4-аза-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромид (АД-2), в роли солевой компоненты – динитрат кобальта, а также дибромид меди.



n=16 (АД-16), n=2 (АД-2).

Эксперимент

Алкилированные производные DABCO (АД-16, АД-2) получены взаимодействием 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана с гексадецилбромидом и

этилбромидом, соответственно, по методике [14]. Соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты 99 %) и CuBr_2 (степень чистоты 99 %) фирмы Acros использовали без предварительной очистки. Растворы готовили в свежеперегнанном ацетоне марки «чда».

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord 250 Plus» в области длин волн 190–1100 нм, при температуре $25 \pm 0,01$ °С. Для измерения использовали термостатируемые кварцевые кюветы с толщиной 1 см и 0,5 см. Точность измерения оптической плотности (А) составляла ± 1 %.

Составы и константы образования комплексов в ацетоне определили методом Остромысленского – Жоба из зависимостей интенсивности поглощения раствора от объемных соотношений индивидуальных растворов соответствующего лиганда (АД-16, АД-2) и соли [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, CuBr_2] равной концентрации и методом насыщения из зависимостей интенсивности поглощения раствора от концентрации лиганда при постоянной концентрации соли. Рабочие растворы лигандов готовили растворением их точных навесок в органическом растворителе. Растворы, содержащие ионы Co(II) и Cu(II), готовили из соответствующих нитрата и бромида.

Результаты и их обсуждение

Наличие сильных сдвигов полос поглощения в УФ- и видимой областях спектра поглощения комплексов Co(II), Cu(II) с исследуемыми АД относительно спектров исходных солей в ацетоне позволило использовать методы Остромысленского – Жоба и молярных отношений для исследования процесса комплексообразования в растворах АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, АД-16 – CuBr_2 и АД-2 – CuBr_2 в ацетоне.

На рис. 1 приведены спектры поглощения раствор АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ при различных соотношениях компонентов системы [$X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$)] и при постоянной их суммарной концентрации (0,005 моль/л). В диапазоне длин волн 340–1100 нм лиганд АД-16 не имеет полос поглощения. В аналогичных условиях в спектре соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ наблюдается полоса поглощения при длине волны 530 нм (рис. 1). В смешанных растворах ПАВ и соли происходит существенное изменение спектральной картины

вследствие образования комплексных соединений. В электронных спектрах смеси АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне наблюдается исчезновение полосы при 530 нм и появление полос поглощения при 580 нм, 622 нм, 638 нм, 653 нм и 688 нм (т. е. имеет место батохромный эффект).

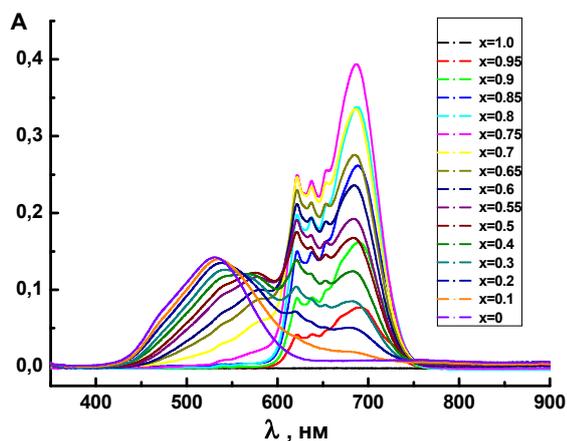


Рис. 1. Спектры поглощения растворов АД-16 с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при различных величинах $X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2})$, $c_{\text{общ}} = 0,005 \text{ M}$, $l = 0,5 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 688 нм от X имеет максимум при X , равном 0,75 (рис. 2), что соответствует соотношению числа ионов металла $[\text{Co}(\text{II})]$ и лиганда (АД-16) в комплексе состава 1:3.

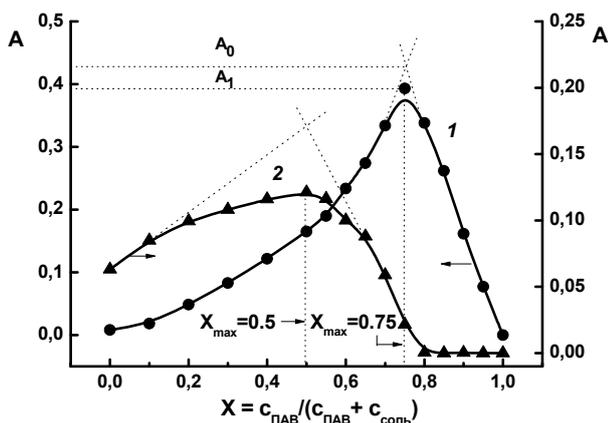


Рис. 2. Оптическая плотность полос поглощения при 688 нм (1) и 580 нм (2) растворов АД-16 с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при различных величинах $X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2})$, $c_{\text{общ}} = 0,005 \text{ M}$, $l = 0,5 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Полученные данные о составе комплекса совпадают с данными метода молярных отношений (рис. 3, 4). Перегибы на зависимостях оптической плотности полосы поглощения при 688 нм от концентрации ПАВ для растворов АД-16 с нитратом кобальта при постоянной концентрации последнего (0,0005 М и 0,001 М) также соответствуют соотношению числа ионов металла и ПАВ в комплексе, равном 1:3 (рис. 4).

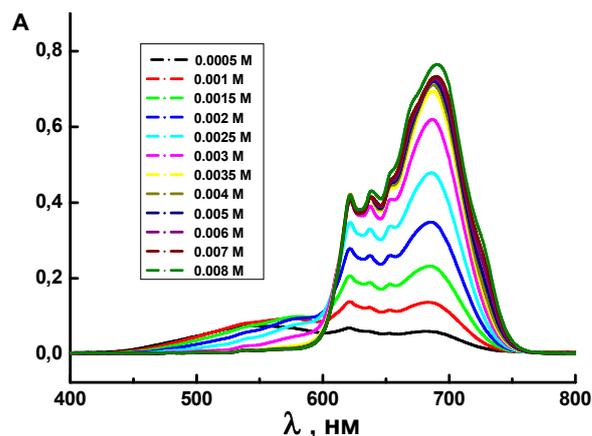


Рис. 3. Спектры поглощения растворов АД-16 с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при различных концентрациях АД-16, $c_{\text{соль}} = 0,001 \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

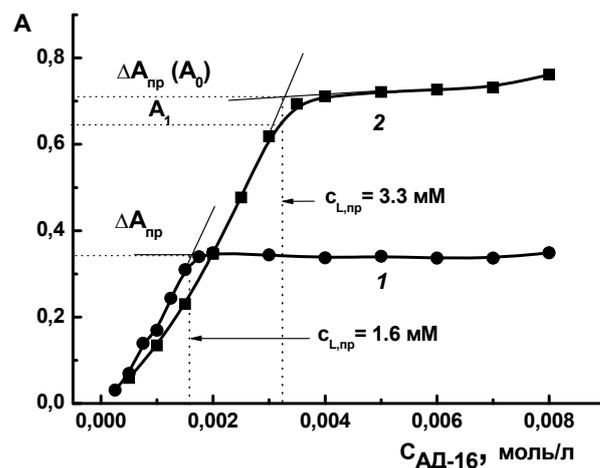
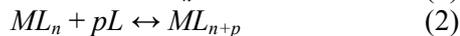
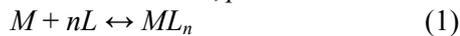


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 688 нм растворов АД-16 с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при различных концентрациях АД-16, $c_{\text{соль}} = 0,0005 \text{ M}$ (1), $0,001 \text{ M}$ (2), $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Следует отметить, что зависимость Жоба, построенная при 688 нм, имеет некоторое занижение в области, предшествующей X_{\max} , т. е. для растворов с более низким, чем при максимуме, относительным содержанием лиганда (рис. 2). Это может быть связано с присутствием некоторого количества комплексов состава 1:1 или 1:2, что может сказаться на определяемом из изомолярной серии значении X_{\max} . Действительно, о наличии комплекса состава 1:1 свидетельствует зависимость Жоба, построенная для полосы поглощения при 580 нм с $X_{\max} = 0,5$ (рис. 2). Таким образом, наиболее вероятным является случай присутствия в системе двух комплексов состава 1:3 и 1:1. Для выяснения возможного отклонения фиксируемого для комплекса состава 1:3 X_{\max} проведен его расчет для случая присутствия в растворе дополнительного комплекса.

В случае образования в системе одновременно двух комплексов реализуются равновесия 1 и 2, в которых при формировании, помимо комплекса состава 1:3, дополнительного комплекса состава 1:1 значения $n = 1, p = 2$.



Согласно [15, 16] в этом случае положение максимума на кривой Жоба описывается выражением (3)

$$\frac{X_{\max}}{1 - X_{\max}} = n - \frac{p(n+p)c_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} + \frac{pc_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)c_1 + c_2} \left[1 + \frac{n(c_1 + c_2) + pc_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} \right], \quad (3)$$

где $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ – коэффициенты экстинкции M и комплексов ML_n и ML_{n+p} , c_1 и c_2 – концентрации этих же комплексов, $c_{\text{общ}}$ – суммарная концентрация смесевых растворов M и L .

В случае равновесия 2 при длине волны 688 нм коэффициент экстинкции M очень мал, т. е. можно принять, что $\varepsilon_0 \approx 0$ (рис. 1). Кроме того, при допущении, что на этой длине волны поглощает преимущественно второй комплекс (в пользу чего свидетельствует отсутствие дополнительных перегибов на кривых насыщения (рис. 4)), т. е. $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$ и следовательно, величина $\varepsilon_1 c_1 / \varepsilon_2 \ll c_2$, уравнение 3 может быть преобразовано в выражение (4):

$$\frac{X_{\max}}{1 - X_{\max}} = n - \frac{p(n+p)c_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} + p \left[1 + \frac{n(c_1 + c_2) + pc_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} \right]. \quad (4)$$

В этом случае, присутствие в растворе дополнительно к комплексу ML_{n+p} до 25 % комплекса ML значение стехиометрического коэффициента лиганда ($s = n + p$) комплекса ML_{n+p} близко к трем (рис. 5). Это свидетельствует о близости найденного методом Жоба состава комплекса ML_3 к истинному значению. Необходимо отметить также, что для подтверждения образования комплекса ML с $X_{\max} = 0,5$ на длине волны 580 нм, (рис. 1, 2) использование уравнения (3) затруднено вследствие наличия большого числа неизвестных параметров.

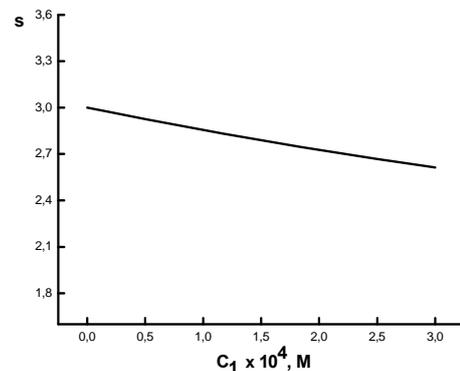


Рис. 5. Расчетные значения индекса $s = n+p$ в комплексе ML_{n+p} (уравнение 2) в присутствии комплекса ML (уравнение 1) в растворах АД-16 с $Co(NO_3)_2 \times 6 H_2O$ в ацетоне при $X_{\max} = 0,75$ (концентрация ионов металла 0,00125 М), $n = 1, c_{\text{общ}} = 0,005$ М, $\lambda = 688$ нм, 25 °С

Для систем со ступенчатым комплексообразованием (уравнения 1, 2) фиксируемая экспериментальным путем оптическая плотность ($A_{\text{эфф}}$) может быть записана в виде уравнения 5 [17].

$$A_{\text{эфф}} = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_L' c_L' + \varepsilon_1[ML_n] + \varepsilon_2[ML_{n+p}], \quad (5)$$

где ε_L' – средний смешанный коэффициент экстинкции всех форм лиганда, за исключением связанного в комплексы ML_n и ML_{n+p} , c_L' – концентрация этих форм лиганда.

При условии существенно более слабого поглощения катионов металла, форм лиганда, характеризующихся ε_L' , и дополнительного комп-

лекса по сравнению с поглощением основного комплекса на рабочей длине волны, фиксируемая в методе Жоба эффективная оптическая плотность ($A_{эфф}$) определяется преимущественно присутствием основного комплекса и слабо зависит от наличия второго (дополнительного) комплекса. Можно отметить также достаточно хорошее совпадение найденных из данных методов Жоба и молярных отношений значений степени диссоциации комплекса α (уравнение 6, таблица).

$$\alpha = (A_0 - A_1)/A_0, \quad (6)$$

где A_0 – оптическая плотность, соответствующая комплексу при полном отсутствии диссоциации (рис. 2, 4); A_1 – оптическая плотность, соответствующая максимуму экспериментальной кривой Жоба (рис. 2) или экспериментальное значение A , отвечающее концентрации ПАВ, найденной из точки пересечения касательных на кривой насыщения (рис. 4).

Все это позволяет рассчитать эффективные значения параметров процесса комплексообразования (α), константы устойчивости (β), константы нестойкости (K), изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) при $T = 298,15$ К (уравнения 6–12) [18, 19].

Константу устойчивости комплекса металла (M) и лиганда (L) $M_m L_s$ рассчитывали по способу Бабко (уравнение 7) и из данных метода насыщения (способ Адамовича) (уравнение 8) [17, 20].

Эффективные значения степени диссоциации (α), константы нестойкости (K), константы устойчивости (β) комплексов АД-16 и АД-2 с динитратом кобальта и дибромидом меди, изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) их образования в ацетоне, рассчитанные по способу Бабко

Комплекс	Соотношение М : ПАВ в комплексе	α	K , моль/л	β , л/моль	$\lg \beta$	$-\Delta G$, кДж/моль
АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1:3	0,0861 (0,0891 ^{**})	$3,17 \times 10^{-12}$ $7,05 \times 10^{-12}$ *	$3,15 \times 10^{11}$ $1,42 \times 10^{11}$ *	11,5 11,2 *	65,5 63,6 *
АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1:1	0,297	$3,12 \times 10^{-4}$	3200	3,51	20,0
АД-16 – CuBr_2	3:2	0,103 (0,103 ^{**})	$1,38 \times 10^{-19}$ $1,04 \times 10^{-20}$ *	$7,27 \times 10^{18}$ $9,59 \times 10^{19}$ *	18,9 20,0 *	108 114 *
АД-2 – CuBr_2	1:1	0,15	$1,06 \times 10^{-5}$	94000	4,97	28,3

* Значения параметров, рассчитанных по способу Адамовича.

** Значение, рассчитанное из данных метода насыщения.

Из полученных данных следует, что значения параметров $\lg \beta$ и ΔG процесса комплексообразования в растворах АД-16 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, найденных способами Бабко и Адамовича, близки, и образующийся комплекс с

$$\beta = [(1 - \alpha) c_{M,1}] / [m (\alpha c_{M,1})^m ((s/m) \alpha c_{M,1})^s], \quad (7)$$

где $c_{M,1}$ – общая концентрация металла в растворе с максимальным значением A на кривой изомолярной серии (рис. 2).

$$\beta = c_K / [(c_M - m c_K)^m (c_L - s c_K)^s], \quad (8)$$

где c_L – общая концентрация лиганда, c_K – концентрация комплекса, рассчитанная по (9).

$$c_K = \Delta A / [l(\varepsilon_K - m \varepsilon_M - s \varepsilon_L)], \quad (9)$$

где l – толщина кюветы, ε_K , ε_M , ε_L – коэффициенты экстинкции полос поглощения комплекса, металла и лиганда на используемой длине волны.

Значения ε_M , ε_L рассчитывали из данных метода изомолярной серии, ε_K – из данных метода насыщения (10).

$$\varepsilon_K = s \Delta D_{пр} / (l C_{L,пр}), \quad (10)$$

где $C_{L,пр}$ – концентрация лиганда L , отвечающая предельному значению оптической плотности $\Delta A_{пр}$ на кривой насыщения при $c_M = \text{const}$ (рис. 4) [20].

$$K = 1/\beta \quad (11)$$

$$\Delta G = -2,3 \text{ RT } \lg \beta \quad (12)$$

Рассчитанные значения α , β , K , ΔG приведены в таблице.

соотношением металла к ПАВ, равном 1:3, является комплексом высокой устойчивости. Комплекс состава 1:1 характеризуется существенно более низким значением $\lg \beta$ и более, чем в три раза высоким значением ΔG .

Методами Остромысленского – Жоба и молярных отношений исследован также процесс комплексообразования в растворах АД-16 – CuBr₂ в ацетоне.

На рис. 6 приведены спектры поглощения исследуемой изомолярной серии. В диапазоне длин волн 340–1100 нм соль CuBr₂ имеет плечо в диапазоне 400–500 нм и слабо выраженные полосы поглощения с максимумами при 654 нм и 864 нм. Введение в раствор АД-16 соли CuBr₂ приводит к некоторому сдвигу последних до 651 нм и 871 нм, а также появлению полос поглощения при 368 нм, 438 нм, приписываемых формированию комплексов в растворе.

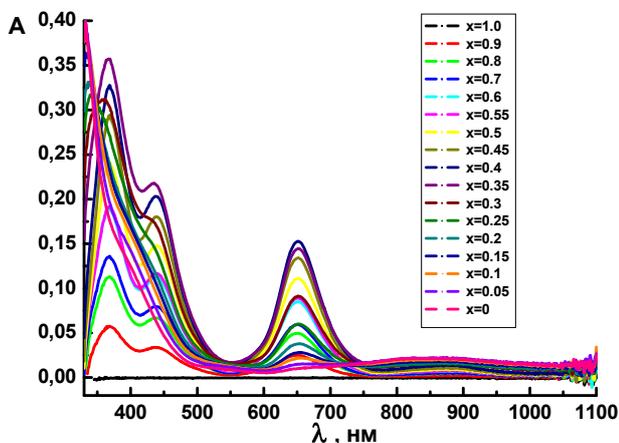


Рис. 6. Спектры поглощения растворов АД-16 с CuBr₂ в ацетоне при различных величинах $X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{CuBr}_2})$, $c_{\text{общ}} = 0,0005 \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 651 нм от X имеет максимум при X , близком к 0,4 (рис. 7). Это значение соответствует соотношению числа ионов металла [Cu(II)] и лиганда (АД-16) в комплексе состава 3:2. Аналогичный результат получен также из данных метода молярных отношений для системы АД-16 – 0.000715М CuBr₂ в ацетоне (рис. 8).

Наличие максимума на рис. 8, отвечающего концентрационному соотношению металла и лиганда порядка 3:2, с дальнейшей тенденцией оптической плотности к достижению практически постоянного значения, может быть обусловлено образованием некоторого количества дополнительного комплекса с более высоким относительным содержанием ПАВ (с ориентировочным соотношением металл : ПАВ = 1:1,19, т. е. близким к соотношению 1:1).

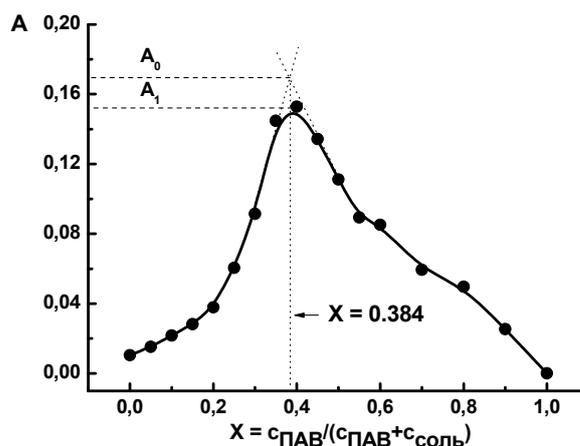


Рис. 7. Оптическая плотность полосы поглощения при 652 нм растворов АД-16 с CuBr₂ в ацетоне при различных величинах $X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{CuBr}_2})$, $c_{\text{общ}} = 0,0005 \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

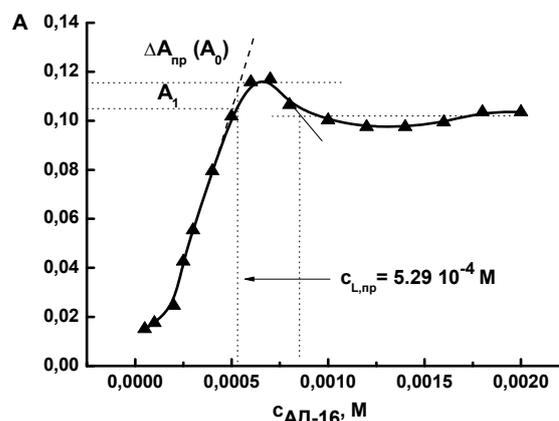


Рис. 8. Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 580 нм растворов АД-16 – 0.000715М CuBr₂ в ацетоне от концентрации ПАВ, $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Из полученной методом Остромысленского – Жоба зависимости (рис. 7) для комплекса АД-16 – CuBr₂ состава 3:2 были рассчитаны эффективные значения параметров комплексообразования (табл.). Для указанного комплекса наблюдается особенно высокое значение константы устойчивости и наименьшее значение изменения свободной энергии Гиббса, свидетельствуя о наиболее благоприятном ходе процесса комплексообразования в этой системе.

Уменьшение гидрофобности лиганда при переходе от АД-16 к АД-2 приводит к изменению как состава, так и характеристик комплекса (рис. 9, а, б, табл.).

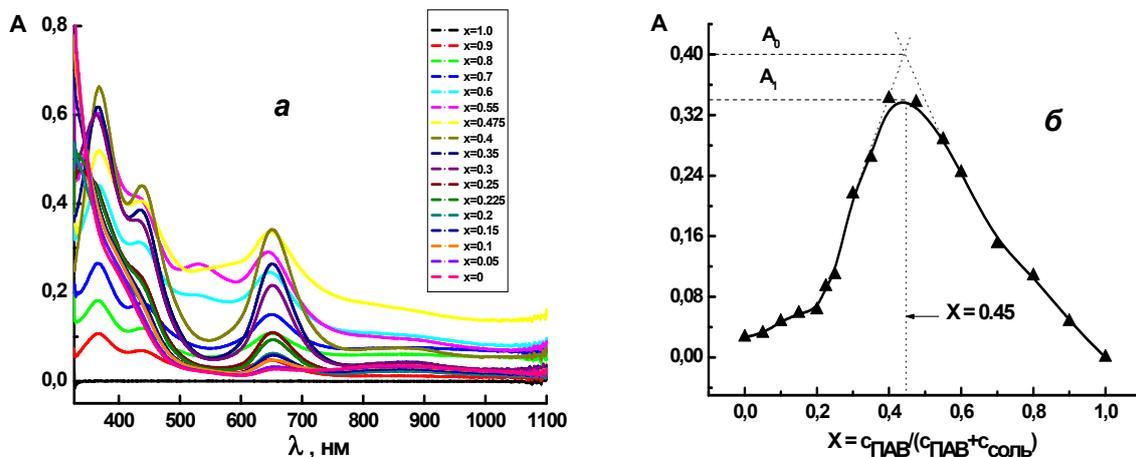


Рис. 9, а, б. Спектры поглощения (а) и оптическая плотность полосы поглощения при 651 нм (б) растворов АД-2 с CuBr_2 в ацетоне при различных величинах $X = c_{\text{АД-2}} / (c_{\text{АД-2}} + c_{\text{CuBr}_2})$, $c_{\text{общ}} = 0,0008 \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$

В растворах короткоцепного АД максимум зависимости изомолярной серии выпадает на параметр X , близкий к составу комплекса с соотношением компонентов 1:1 (рис. 9, б). При этом, указанный комплекс характеризуется константой устойчивости существенно более низкой и изменением свободной энергии Гиббса более высоким, чем для длинноцепного АД-16 (табл.).

Выводы

Полученные данные свидетельствуют о том, что алкилированные производные 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в ацетоне образуют устойчивые комплексы с переходными металлами [Co(II), Cu(II)]. При этом при переходе от кобальта к меди происходит увеличению относительного содержания металла в комплексе. Если в растворах длинноцепного АД-16 и катиона кобальта образуются комплексы со стехиометрическим соотношением металл : ПАВ, равным 1:1 и 1:3 с преимущественным формированием последнего, то в растворах АД-16 и катиона меди, помимо комплекса предположительного состава 1:1, образуется комплекс, в котором соотношение компонентов изменяется в пользу большего относительного содержания катиона металла (3 : 2). При этом указанный комплекс является самым устойчивым, а его образование – энергетически

наиболее выгодным. Уменьшение гидрофобности АД приводит к нивелированию этого эффекта. В растворах АД-2 и катиона меди образуется комплекс состава 1:1 с существенно более низкими, чем для АД-16 значениями логарифма β и абсолютной величины ΔG .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-03-05434_a.

Список литературы / References

1. Штриплинг Л. О., Туренко Ф. П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов. Омск : ОмГТУ, 2005. 192 с. [Shtripling L.O., Turenko F.P. *Osnovy ochistki stochnykh vod i pererabotki tverdykh otkhodov* (The basics of sewage water treatment and processing of solid waste). Омск : Omsk State Technical University, 2005, 192 p. (in Russian)].
2. Капица М. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*. 2006. № 2. С. 20–24. [Kapitsa M. Gal'vanicheskaiia metallizatsiia v proizvodstve pechatnykh plat (Galvanic metallization in the manufacture of printed circuit boards). *Technologies in Electronics Industry*, 2006, 2, 20–24. (in Russian)].
3. Mitchell N., Kalber T.L., Cooper M.S., Sunassee K., Chalker S.L., Shaw K.P., Ordidge K.L., Badar A., Janes S.M., Blower P.J., Lythgoe M.F., Hailes H.C., Tabor A.B. Incorporation of paramagnetic, fluorescent and PET/SPECT contrast agents into liposomes for multimodal imaging. *Biomaterials*, 2013, 34(4), 1179–1192. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.09.070.

4. Hovland R., Glogard C., Aasen A.J., Klaveness J. Preparation and *in vitro* evaluation of a novel amphiphilic GdPCTA-[12] derivative; a micellar MRI contrast agent. *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**(4), 644–647. DOI: 10.1039/B211039C.
5. Kumar R.S., Arunachalam S. Synthesis, micellar properties, DNA binding and antimicrobial studies of some surfactant – cobalt(III) complexes. *Biophys. Chem.*, 2008, **136**(2–3), 136–144. DOI: 10.1016/j.bpc.2008.05.007.
6. Liu Y., Ma X., Xie J., Liu P., Dai B., He R. Metallomicelles of palladium(II) complexes as efficient catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction in neat water. *Applied Organomet. Chem.*, 2013, **27**(8), 494–498. DOI: 10.1002/aoc.3021.
7. Zhang J., Meng X.-G., Zeng X.-C., Yu X.-Q. Metallomicellar supramolecular systems and their applications in catalytic reactions. *Coordination Chem. Rev.*, 2009, **253**(17–18), 2166–2177. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.11.019.
8. Grassert I., Paetzold E., Oehme G. Influence of different types of amphiphiles on the rhodium(I) complex-catalyzed asymmetric hydrogenation of (Z)-methyl- α -acetamidocinnamate in aqueous medium. *Tetrahedron*, 1993, **49**(30), 6605–6612. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)81829-9.
9. Li X.-H., Meng X.-G., Pang Q.-H. Liu S.-D., Li J.-M., Du J., Hu C.-W. Metal complexes catalyzed oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol in micellar media. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **328**(1–2), 88–92. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.06.003.
10. Weijnen J.G.J., Koudijs A., Engbersen J.F.J. Carboxylic and phosphate ester hydrolysis catalysed by bivalent zinc and copper metallosurfactants. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1991, **8**, 1121–1126. DOI: 10.1039/P29910001121.
11. Polyzos A., Hughes A.B., Christie J.R. Catalysis of Aryl Ester Hydrolysis in the Presence of Metallomicelles Containing a Copper(II) Diethylenetriamine Derivative. *Langmuir*, 2007, **23**(4), 1872–1879. DOI: 10.1021/la0626454.
12. Zhiltsova E.P., Pashirova T.N., Kashapov R.R., Gaisin N.K., Gnezdilov O.I., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Kulik N.V., Zobov V.V., Zakharova L.Ya., Konovalova A.I. Alkylated 1,4-diazabicyclo [2.2.2]-octanes: self-association, catalytic properties, and biological activity. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2012, **61**(1), 113–120.
13. Kashapov R.R., Pashirova T.N., Kharlamov S.V., Ziganshina A.Yu., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya., Habicher W.D., Shamil K., Latypov Sh.K., Konovalov A.I. Novel self-assembling system based on resorcinarene and cationic surfactant. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(35), 15891–15898. DOI: 10.1039/C1CP20906J.
14. Zakharova L.Ya., Pashirova T.N., Kashapov R.R., Zhil'tsova E.P., Gaisin N.K., Gnezdilov O.I., Konovalov A.B., Lukashenko S.S., Magdeev I.M. Catalytic Properties of Micellar Systems Based on 4-Aza-1-Alkyl-1-Azoniabicyclo[2.2.2]octane Bromides. *Kinetics and Catalysis*, 2011, **52**(2), 179–185.
15. Katzin L.I., Gebert E. Spectrophotometric Investigation of Cobaltous Nitrate in Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**(12), 5455–5463. DOI: 10.1021/ja01168a024.
16. Woldbye F. On the Method of Continuous Variations // *Acta Chem. Scandinavica*, 1955, **9**(2), 299–309.
17. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / под ред. В. М. Вдовенко. М. : Химия, 1964. 268 с. [Spektroskopicheskie metody v khimii kompleksnykh soedineniy (Spectroscopic methods in the chemistry of complex compounds). Ed. by V. M. Vdovenko. Moscow : Chemistry, 1964, 268 p. (in Russian)].
18. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев : АН УССР, 1955. 328 с. [Babko A.K. Fiziko-khimicheskiy analiz kompleksnykh soedineniy v rastvorakh (Physicochemical analysis of complex compounds in solutions). Kiev : Academy of Sciences USSR, 1955, 328 p. (in Russian)].
19. Антипова И. А., Муха С. А., Медведева С. А. Состав и стабильность комплексов мальтола с ионом Al(III) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13, № 3. С. 379–383. [Antipova I.A., Mukha S.A., Medvedeva S.A. Sostav i stabil'nost' kompleksov mal'tola s ionom Al(III) (The composition and stability of the complexes of maltol with Al(III) ion). *Chemistry for Sustainable Development*, 2005, **13**(3), 379–383 (in Russian)].
20. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с. [Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza (A practical guide to the photometric methods of analysis). Leningrad : Chemistry, 1986, 432 p. (in Russian)].

Поступила в редакцию 14.09.2015 г.
Received 14 September, 2015.