

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЦИНКА С *m*-КРЕЗОЛФТАЛЕКСОНОМ S

**М.А. Карибьянц**<sup>1</sup>, канд. хим. наук, **М.В. Мажитова**<sup>2</sup>, докт. биол. наук,  
**Е.И. Кондратенко**<sup>1</sup>, докт. биол. наук, профессор,  
**Н.А. Ломтева**<sup>1</sup>, канд. биол. наук, **Э.Н. Кинжиева**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный университет;  
414056, Астрахань, ул. Татищева, д. 20а

<sup>2</sup>Астраханская государственная медицинская академия;  
414000, Астрахань, ул. Бакинская, д. 121

**E-mail:** [molecula01@yandex.ru](mailto:molecula01@yandex.ru)

Изучено взаимодействие ионов цинка с одним из трифенилметановых красителей *m*-крезолфталеКСОНОМ S. Идентифицированы 2 комплексных соединения, которые отличаются областью существования, спектрами светопоглощения, соотношением компонентов реакции и другими характеристиками, а также существуют при разных значениях кислотности среды (рН 5 и 7). Обсуждены причины наблюдаемых цветных реакций. Установлены простейшие соотношения металла и реагента, молярные коэффициенты светопоглощения, константы устойчивости комплексных соединений цинка с *m*-крезолфталеКСОНОМ S.

**Ключевые слова:** комплексообразование, спектрофотометрия, цинк, *m*-крезолфталеКСОН S.

**И**зучение комплексообразования в системе металл – реагент остается одной из задач фундаментальной аналитической химии. Исследования такого рода позволяют прогнозировать возможность определения ионов в различных объектах, которыми могут быть объекты окружающей среды, лекарственные препараты, пищевые продукты и др.

Цель работы – детальное изучение реакции ионов цинка с одним из наиболее интересных трифенилметановых красителей *m*-крезолфталеКСОНОМ S (МКФТС).

## Экспериментальная часть

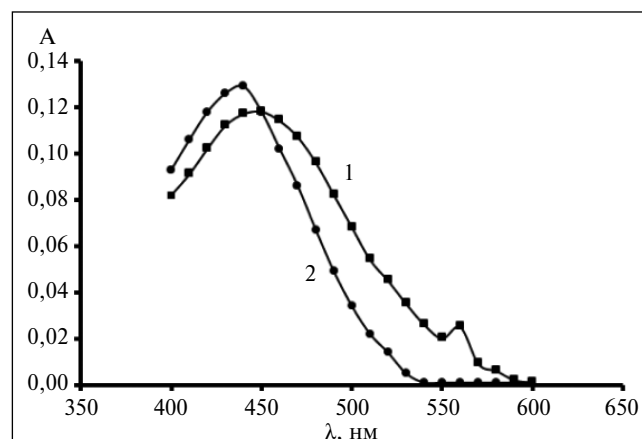
В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор МКФТС, приготовленный по точной навеске препарата и стабилизированный несколькими кристаллами HgI<sub>2</sub>. Перед работой раствор разбавляли до концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Раствор соли цинка готовили из препарата (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) марки «Х.Ч.» и разбавляли до рабочей концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  М.

Для поддержания определенной кислотности среды применяли аммиачно-ацетатные и

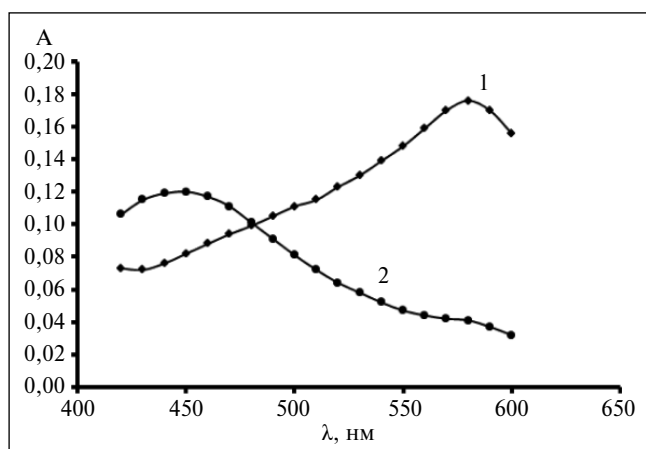
солянокисло-ацетатные буферные смеси. рН в готовых аналитических системах контролировали на иономере И-160. Все растворы готовились на бидистилляте. Фотометрирование проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3 с использованием кювет с расстоянием между светопоглощающими гранями 10,00 мм. Все опыты выполняли не менее чем в 3 повторях.

С целью идентификации возникающих в системе МКФТС – цинк соединений были сняты спектры светопоглощения изомолярных серий растворов в диапазоне длин волн 400–600 нм при рН 3–11. Адсорбционные кривые представлены на рис. 1–5.

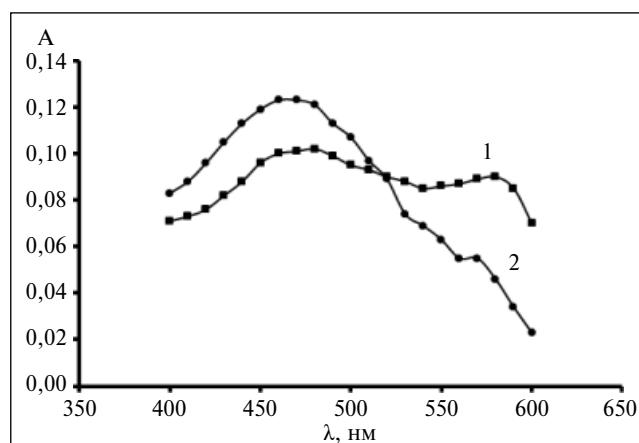
В системе найдено 2 комплексных соединения, отличающихся областью существования, спектрами светопоглощения, соотношением компонентов реак-



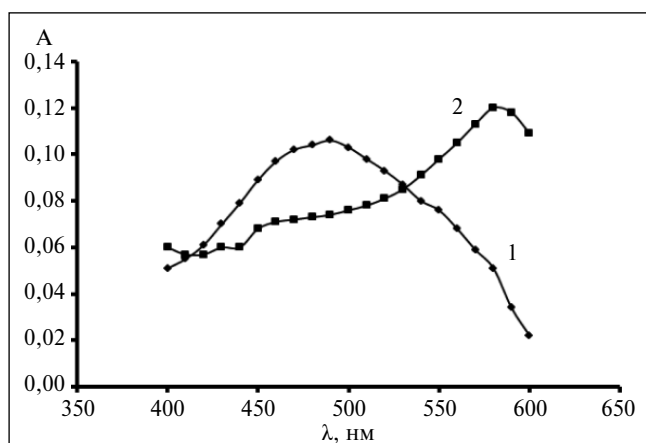
**Рис. 1.** Спектры светопоглощения МКФТС и системы МКФТС–цинк(II) при рН 3. Здесь и в рис. 2–5: 1 – система МКФТС–цинк; 2 – МКФТС



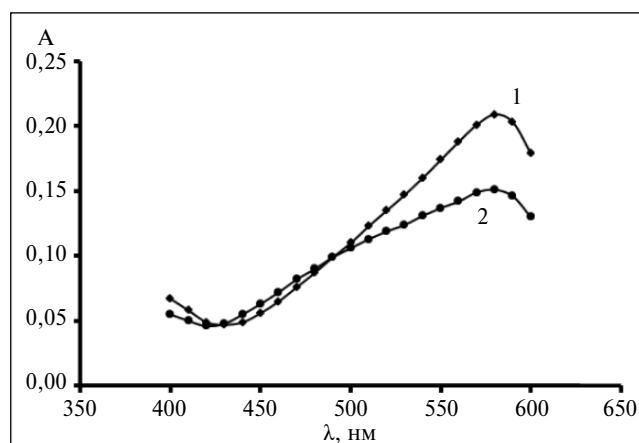
**Рис. 2.** Спектры светопоглощения мКФТС и системы мКФТС–цинк(II) при pH 5



**Рис. 3.** Спектры светопоглощения мКФТС и системы мКФТС–цинк(II) при pH 6



**Рис. 4.** Спектры светопоглощения мКФТС и системы мКФТС–цинк(II) при pH 7



**Рис. 5.** Спектры светопоглощения мКФТС и системы мКФТС–цинк(II) при pH 10

ции и другими характеристиками (табл. 1). Комплекс I идентифицирован при pH 5 в условиях избытка Zn, максимум его поглощения лежит в длинноволновой части видимого спектра и находится при  $\lambda=580$  нм, в то время как реагент при этом же значении кислотности среды поглощает при  $\lambda=450$  нм ( $\Delta\lambda=130$  нм). Таким образом, образование первого соединения в исследуемой системе сопровождается значительным bathochромным эффектом. Образование комплекса II наблюдается в нейтральных средах и сопровождается гипсохромным эффектом. Максимум его поглощения находится при  $\lambda=490$  нм, а реагент при этом же значении кислотности среды поглощает при  $\lambda=580$  нм,  $\Delta\lambda=-90$ .

Состав комплексов устанавливали методом А.А. Черкесова (метод стехиометрической точки) [7] и методом молярных отношений [1] и изомолярных серий. Метод стехиометрической точки основан на сохранении линейной зависимости оптической плотности раствора от концентрации комплексного соединения. Величина наклона в этом случае определяется степенью влияния концентрации компонента, находящегося в значительном недостатке по отношению к другому, поэтому абсцисса точки пересечения полученных зависимостей равна отношению стехиометрических коэффициентов  $m/n$ . Метод применяется для определения состава соединений различной прочности как моно-,

Таблица 1

**ОСНОВНЫЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ЦИНКА С мКФТС**

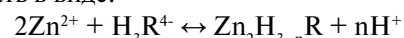
№ комплекса	pH <sub>опт.</sub>	$\lambda_R$ , нм	$\lambda_{\text{компл.}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	Zn:R	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
I	5	450	580	130	1:2	3,52
II	7	580	490	-90	1:1	2,4

так и многоядерных комплексов, а также при наличии побочных процессов, протекающих в системе, и в том случае, когда в системе образуется несколько комплексных соединений. Результаты определения соотношения комплексообразователя и лиганда методами А.А. Черкесова и молярных отношений представлены на рис. 6 и 7 соответственно. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса I рассчитывали по данным кривых насыщения (молярных отношений), а II – по методу Н.П. Комаря [3].

Учитывая совпадение  $\lambda_{\max}$  полосы светопоглощения комплекса, образующегося в слабокислой среде с полосой поглощения самого реагента в щелочной среде, т.е. с  $\lambda_{\max}$  его крайне поляризованной формы можно полагать, что образующееся при рН 5 соединение содержит цикл по окси-группе бензольного кольца и третичному азоту имино-диацетатной

группировки реагента. Гипсохромию, сопровождающую образование комплекса II, можно объяснить блокированием уже диссоциированных слабокислотных ОН-групп реагента, приводящих к уменьшению подвижности  $\pi$ -электронов сопряженной системы красителя, вследствие чего повышается окраска системы в нейтральных и слабощелочных средах в присутствии уже частично гидролизованных ионов цинка.

Для уточнения причин возникающей цветной реакции был установлен химизм образования комплекса I расчетно-графическим методом В.А. Назаренко [5]. Учитывая состояние ионов Zn (рК гидролиза [4]) и реагента (рК диссоциации [2]) в слабо-кислых средах, уравнение комплексообразования при рН 5 можно записать в виде:



Константа нестойкости соединения:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^2[\text{H}_3\text{R}^+]^4}{[\text{C}_k][\text{H}^+]^n},$$

где  $[\text{Zn}^{2+}]$ ;  $[\text{H}_3\text{R}^+]$ ;  $\text{C}_k$  – равновесные концентрации соответственно ионов комплексообразователя, ли-

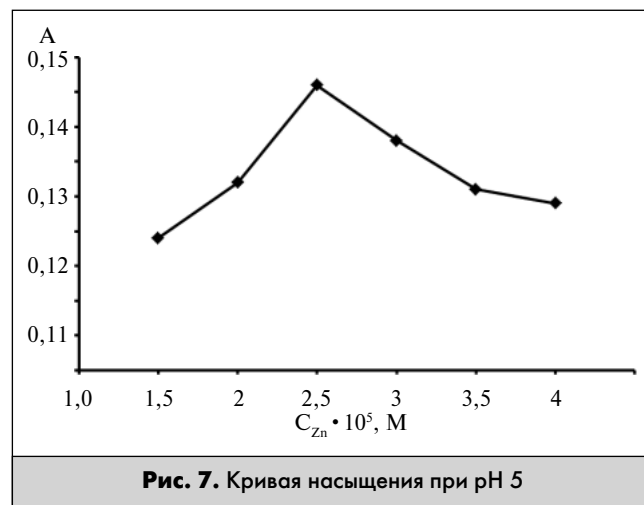
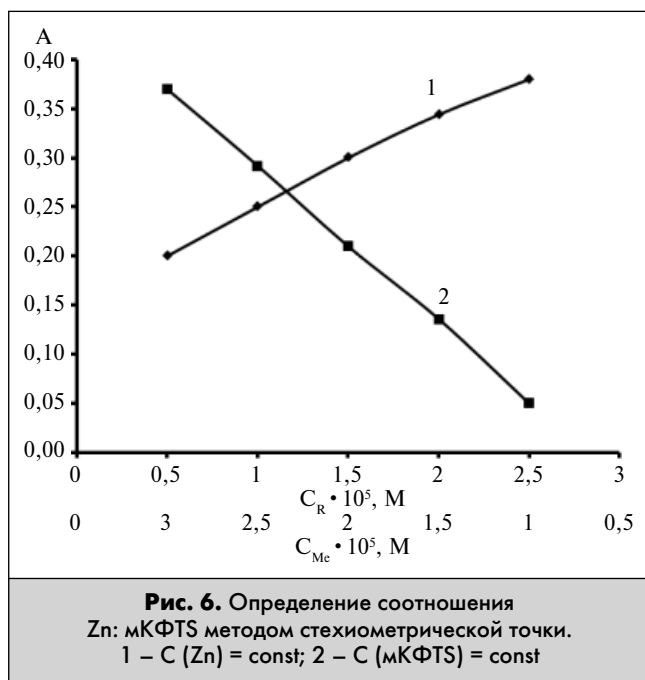


Таблица 2

**ВЛИЯНИЕ [H<sup>+</sup>] НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА I**

рН	[H <sup>+</sup> ] · 10 <sup>5</sup>	A	C <sub>к</sub> · 10 <sup>5</sup>	[Zn <sup>2+</sup> ] · 10 <sup>5</sup>	[H <sub>3</sub> R] <sup>4+</sup> · 10 <sup>5</sup>	B	-lnB	рK <sub>нест.</sub>
3,895	12,73	0,141	0,961	4,078	1,35	2,34 · 10 <sup>-9</sup>	8,63	6,345
4,082	8,279	0,186	1,27	3,46	0,985	9,29 · 10 <sup>-10</sup>	9,03	6,184
4,292	5,1	0,231	1,575	2,85	0,596	3,07 · 10 <sup>-10</sup>	9,51	6,034
4,443	3,6	0,266	1,81	2,38	0,389	1,22 · 10 <sup>-10</sup>	9,91	5,981
4,702	1,986	0,323	2,2	1,6	0,154	1,79 · 10 <sup>-11</sup>	10,75	6,044
4,867	1,36	0,352	2,4	3,2	0,0771	4,63 · 10 <sup>-12</sup>	11,33	6,129
5,072	0,847	0,390	2,66	0,68	0,0243	4,22 · 10 <sup>-13</sup>	12,37	6,554
5,188	0,649	0,406	2,77	0,46	0,0114	8,71 · 10 <sup>-14</sup>	13,06	6,236

Примечание: рK<sub>нест. ср.</sub> = 6,19; K<sub>нест. ср.</sub> = 6,61 · 10<sup>-7</sup>; β<sub>ср.</sub> = 1,51 · 10<sup>6</sup>

Таблица 3

ДАнные для построения зависимости: -lgB – pH

-lgB	8,63	9,03	9,51	10,14	10,75	11,33	12,37	13,06
pH	3,895	4,082	4,292	4,443	4,702	4,867	5,072	5,188

ганда и комплексных частиц, которые рассчитывали по формулам:

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} - 2C_K,$$

где  $C_{Zn^{2+}}$  – общая концентрация цинка;

$$C_K = \frac{A}{A_{max}} \cdot C_R,$$

где  $C_R$  – общая концентрация реагента

$$[H_3R^+] = \frac{C_R - C_K}{1 + \frac{K_{2-4}}{[H^+]} + \frac{K_{2-4} \cdot K_5}{[H^+]^2}}.$$

Отношение произведения равновесных концентраций металла и реагента к равновесной концентрации комплекса обозначим через B:

$$B = \frac{[Zn^{2+}]^2 [H_3R^+]}{[C_K]},$$

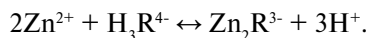
тогда  $B = f([H^+])$ , а  $-lgB = f(pH)$ .

По полученным значениям равновесных концентраций рассчитывали величину B при каждом соответствующем значении pH и определяли -lgB. Метод В.А. Назаренко предполагает в случае правильно выбранной схемы комплексообразования линейную зависимость -lgB – pH, причем тангенс угла наклона (tgφ) прямой к оси абсцисс должен быть величиной целочисленной. Результаты расчета (табл. 2, 3) показали, что схема комплексообразования соответствует равновесиям в системе Zn-мКФТС при pH5: -lgB – pH прямолинейна, tgφ – величина целочисленная и равна 3, следовательно, число отщепляемых протонов  $[H^+]$  равно 3 (n=3). Полученные данные позволяют рассчитать значения pK нестойкости и β устойчивости комплекса:  $pK_{нест.} = -lgB - npH + pK_{2-4} + pK_5$ .

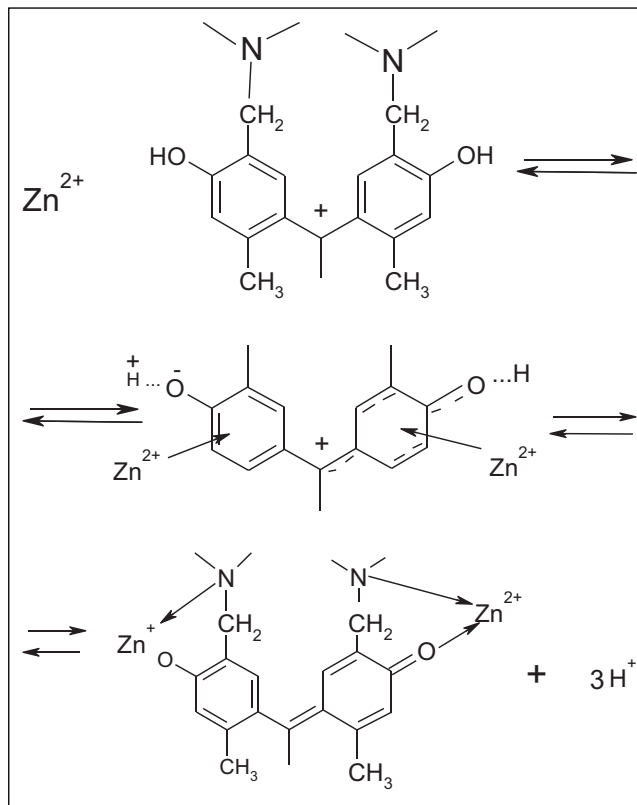
β-Константа устойчивости комплекса:

$$\beta = \frac{1}{K_{нест.}}, K_{нест.} = -antlg pK_{нест.}.$$

На основании спектрофотометрических характеристик и результатов, связанных с установлением химизма образования комплекса I в системе Zn – мКФТС, уточненное уравнение реакции можно записать в виде:



Тогда процесс комплексообразования при pH5 выглядит так:



Таким образом, возникает 2 цикла, один из которых определяет глубокую окраску комплекса, а другой (по хиноидному кольцу) – его достаточную устойчивость [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976; 194–196.
2. Карибьянц М.А., Черкесов А.И., Алыков Н.М. Изучение химизма взаимодействия скандия с м-крезолфталексоном S. Аналитическая химия. Т. XXVP, выпуск 10. 1972, Изд-во Наука, С. 1945–1951.
3. Комарь Н.П. Определение коэффициента молярного погашения и констант равновесия окрашенных соединений. Ученые записки. Т. 37. Труды НИИ химии Харьковского госуниверситета, 8, 1951.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, М.: Мир, Часть 2, пер. с англ., под ред. М.Е. Дяткиной, 1969, 494 с.
5. Назаренко В.А. Установление химизма взаимодействия ионов многовалентных металлов с органическими реагентами. Органические реагенты в анализе. Труды комиссии по аналитической химии. 1969, выпуск 16: 3–15.
6. Рыжов В.Н., Черкесов А.И. Изучение строения комплексов галлия с фталексонами методом МО ЛКАО. Фталексоны, Саратов, под ред. проф. А.И. Черкесова, 1970: 56–68.
7. Черкесов А.А. Определение состава комплексов методом стехиометрической точки. Журнал неорганической химии. 1976; 16: 19–71.

Поступила 5 июля 2014 г.

## INVESTIGATION OF THE CHEMISTRY OF COMPLEXATION OF ZINC IONS WITH *m*-CRESOLPHTHALEXON S

M.A. Karibyants<sup>1</sup>, PhD; M.V. Mazhitova<sup>2</sup>, PhD; Professor E.I. Kondratenko<sup>1</sup>, PhD; N.A. Lomteva<sup>1</sup>, PhD; E.N. Kinzhieva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Astrakhan State University; 20a, Tatishchev St., Astrakhan 414056*

<sup>2</sup>*Astrakhan State Medical Academy; 121, Bakinskaya St., Astrakhan 414024*

### SUMMARY

The interaction of zinc ions with *m*-cresolphthalexon S, one of the triphenylmethane dyes, has been investigated. The two complex compounds have been identified, which differ in their existence domain, light absorption spectra, a ratio of reaction components, and other characteristics; they also exist at different pH values of 5 and 7. The formation of Complex I is accompanied by a bathochromic effect and that of Complex II is attended by a hypsochromic effect. The causes of the observed color reactions are discussed. The investigators have established the simplest metal/reactant ratios, molar light absorption coefficients, and stability constants of the complex compounds zinc and *m*-cresolphthalexon S. The composition of the complexes has been established by stoichiometric point, molar ratio, and isomolar series methods. The chemistry of the formation of Complex I has been determined using the graphical design method; a diagram of its formation is given.

**Key words:** complexation, spectrophotometry, zinc, *m*-cresolphthalexon S.

### REFERENCES

1. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical Manual on the photometric and spectrophotometric methods of analysis. Leningrad: Chemistry, 1976: 194–196 (in Russian).
2. Karibyanz M.A., Cherkesov A.I., Alykov N.M. The study of the chemistry of the interaction of scandium with *m*-krezolftalekxonom S, *Analiticheskaya chimia*, T. XXVП, Vol. 10, Nauka, 1972: 1945–1951 (in Russian).
3. Komar N.P. Determination of the molar ratio of maturity and equilibrium constants of colored compounds. *Uchenye zapiski*, T.37, Trudy NII Khimii Charkovskogo gosuniversiteta, 8, 1951 (in Russian).
4. Kotton Ph., Yilkinson J. *Advanced Inorganic Chemistry*, Moscow: Mir, Part 2, red. M.E. Dyatkinoy, 1969: 494 (in Russian).
5. Nazarenko V.A. Determination of interaction chemistry of multivalent metal ions with the organic reagents. *Organic reagents in the analyze. Proceedings of the Commission on Analytical Chemistry*, 1969. Val. 16: 3–15 (in Russian).
6. Ryzhkov V.N., Cherkesov A.I. Study of the structure of complexes of gallium ftalekxonami by MO LCAO, *Phtalexony*, Saratov, ed. prof. A.I. Cherkesova, 1970: 56–68 (in Russian).
7. Cherkesov A.A. Determination of the composition of complexes by the steichiometric point method. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1976; 16: 19–71 (in Russian).