

УДК 543.4

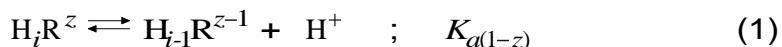
СТРОЕНИЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА В РАСТВОРАХ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ В СМЕСЯХ ЭТИЛЕНДИАМИНА С ВОДОЙ

© 2002 Н.О.Мчедлов-Петросян, С.А.Шаповалов, А.И.Кругляк

Рассмотрено современное состояние вопроса о строении фенолфталеина (ФФ) в растворах. Исследованы электронные спектры поглощения ФФ в системе $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Показано, что резкое возрастание интенсивности в области 580 нм, происходящее при увеличении доли воды, может быть использовано для определения содержания последней в этилендиамине.

Целью данной работы является исследование поведения широко применяющегося в аналитической химии индикатора фенолфталеина (ФФ) в системе вода–этилендиамин. Этилендиамин, или 1,2-диаминоэтан (ЭДА) широко используется в различных областях химии, химической технологии и техники благодаря своим электронодонорным свойствам, обусловливающим хорошую растворяющую способность и высокую основность. ЭДА характеризуется значением нормализованного параметра Райхардта $E_T^N = 0.349$ и по значению диэлектрической проницаемости ($\epsilon^{25} = 12.9$) относится к растворителям, лежащим в пограничной области между растворителями средней и низкой полярности. Дипольный момент молекулы составляет 1.9 D^1 , донорное число: 55, акцепторное число: 20.9 [1]. В литературе имеются данные о функции кислотности в системе ЭДА–вода, главным образом до 70% ЭДА [2].

Ранее [3–5] мы при помощи индикаторного метода исследовали основность этого растворителя и двойных жидких смесей, содержащих ЭДА. Как известно, бинарные смеси, один из компонентов которых обладает явно выраженным кислыми или основными свойствами, как правило, обнаруживают тенденцию к монотонному изменению кислотности (основности) при изменении состава раствора. Однако так изменяется основность лишь при разбавлении ЭДА так называемыми диполярными аprotонными растворителями – ацетонитрилом, диметилформамидом и диметилсульфоксидом (ДМСО), в случае же добавления метанола, этиленгликоля и особенно воды изменение основности приобретает экстремальный характер [3–5]. Эти результаты были получены главным образом с сульфофталеиновым индикатором тимоловым синим. В ходе упомянутых исследований нами также изучалось поведение ФФ в ЭДА и в смесях ЭДА– CH_3OH [3]. Как известно, ФФ ионизируется в растворах в несколько ступеней:



Значения некоторых параметров равновесий ФФ в водных растворах представлены в таблице 1. Протолитические превращения ФФ в растворах представлены на схеме 1.

Таблица 1. Параметры ионных равновесий фенолфталеина в водных средах [6,7]

Ионная сила, моль/л	t, °C	массовая доля этанола	p K_{a1}	p K_{a2}	p K_{a3}	λ_{\max} , нм	E_{\max} , лмоль $^{-1}$ см $^{-1}$
0.1 (NaCl)	17-18	8%	8.83	9.32	11.73	555	29.8×10^3
0.2 (KCl)	25	—	9.22	9.65	12.43	550	33.7×10^3

Примечание. λ_{\max} и E_{\max} – соответственно длина волны и коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы.

¹ $1 \text{ D} = 3.3356 \cdot 10^{-30} \text{ Кл м.}$

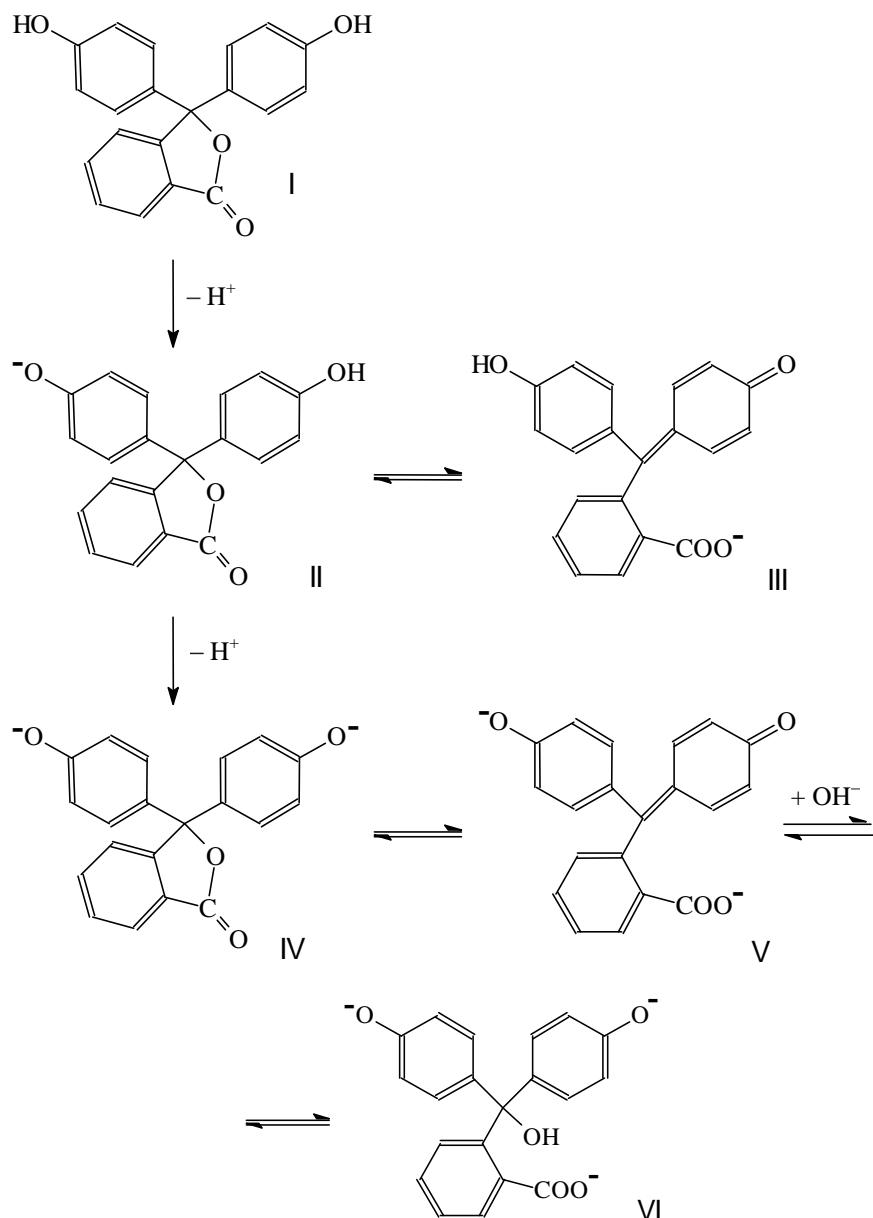


Схема 1

Катионы ФФ (VII) образуются лишь в сильнокислой среде. С использованием шкалы H_0 в смесях воды с серной кислотой было найдено: $\text{p}K_{a0} = -5.32$ [8].

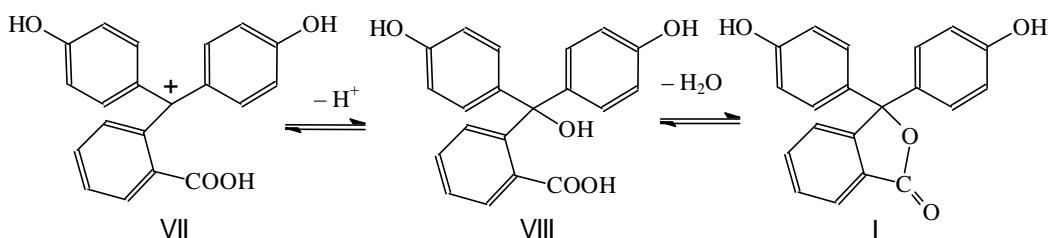


Схема 2

Поскольку протонирование молекул описывается функцией H_0 , а не H_R или H'_R , считаем для H_2R гораздо более вероятной структурой лактон I, а не карбинол VIII (схема 2) [8]. Этот вывод подтверждается титрованием ФФ и его аналогов в 90%-ном (по массе)

водном бутаноле-**1**, в присутствии 0.05 моль/ л LiCl, раствором NaOH [9]. Значение pK_{a1} бесцветного фенолфталина, или о-(4,4'-дигидроксифенил)-метилбензойной кислоты, равно **6.93** и близко к значению pK_a бензойной кислоты (**6.80**). Титрование же ФФ не позволяет обнаружить диссоциации в области $ra_{H^+}^*$ **4-10**. Если считать нейтральную форму ФФ не лактонной (**I**), а гидратированной (то есть карбинольной, **VIII**), то следовало бы ожидать появления значения pK_{a1} , близкого к таковому для фенолфталина, чего не наблюдается. Следовательно, гипотетическое таутомерное равновесие фенолфталеина (**VIII** \rightleftharpoons **I**) существенно сдвинуто вправо. Есть основанное на спектрах ЯМР ^{13}C утверждение о том, что **ка?бейиеная** структура **VIII** образуется при добавлении избытка уксусной кислоты к бесцветному щелочному раствору ФФ (то есть к трианиону **VI**) [10], и затем медленно превращается в лактон **I**.

Доля **iiiiaieia** HR^- , существующего в водном растворе в виде таутомера **III**, составляет менее 1 %, доминирует же таутомер **II** [6].

Значения E_{\max} двухзарядного аниона R^{2-} в водных растворах остаются в пределах $(30-34) \times 10^3$, в то время как для двухзарядного аниона фенолсульфофталеина (**IX**) это значение примерно в два раза больше.

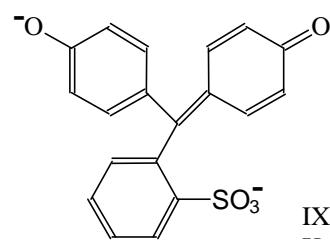
Это позволило сделать вывод о том, что значительная часть двухзарядных анионов R^{2-} ФФ существует не в виде окрашенной структуры **V**, а в виде бесцветного лактона **IV** [6,7].

В спиртах значения E_{\max} еще ниже, чем в воде: в этаноле (с добавкой 0.05-0.17 моль/ л этилата натрия) $E_{\max} = 10.3 \times 10^3$, а в метаноле (с добавкой 0.41-0.49 моль/ л метилата натрия) $E_{\max} = 2.4 \times 10^3$. Равновесие $\text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{ROH}^{3-} + \text{H}^+$, описываемое константой K_{a3} , на этих измерениях, вероятно, не сказывается (исследованию этой реакции в концентрированной спиртовой щелочи посвящена работа Карпухина [11]), а значения pK_{a2} ФФ в этаноле и метаноле оценены нами как **16.8** и **14.9**, соответственно.

По данным Кольгофа с сотрудниками, в ДМСО и в ацетонитриле, в присутствии **0.005** моль/ л гидроксида тетра-*n*-бутиламмония, значения E_{\max} (R^{2-}) равны 115×10^3 и 110×10^3 , соответственно [12,13]. Можно допустить, что в этих растворителях таутомерное равновесие **IV** \rightleftharpoons **V** существенно смешается вправо.

В ДМСО с добавкой KOH, достаточной для полного превращения ФФ в ион R^{2-} , по данным ИК-спектроскопии [14] наблюдаются признаки структуры **V**, в то время как в метаноле полоса $\nu(\text{C=O})$ при добавлении метилата натрия смещается от 1747 cm^{-1} к 1730 cm^{-1} [2], что может быть объяснено влиянием ионизации гидроксильных групп (**I** \rightarrow **II**, **IV**) на частоту валентных колебаний карбонильной группы лактона. При этом в электронных спектрах поглощения двухзарядного аниона в ДМСО наблюдается заметный батохромный сдвиг по отношению к полосе в воде [12,13,15].

На рубеже 1980-х–1990-х годов [16,17] исследовалось взаимодействие ФФ с β -циклогексстрином (β -ЦД). В одной из работ обесцвечивание водного раствора ФФ при pH **10.5**, происходящее при добавлении β -ЦД, объясняется образованием бесцветного комплекса иона **V**, но не **IV** [16]. При этом на основании УФ спектром и спектров кругового дихроизма утверждается, что обесцвечивание не связано с превращением в нейтральный лактон **I** [16]. Нам представляется, что только дальнейшее исследование может объяснить, какой из трех вариантов реализуется на самом деле, а именно: 1) сдвиг равновесия в сторону бесцветной формы H_2R и практически бесцветногоmonoаниона HR^- , т.е. «ка-жущееся» увеличение значений pK_{a1} и pK_{a2} ; 2) сдвиг равновесия в сторону бесцветного трианиона-карбинола ROH^{3-} (**VI**); 3) сдвиг таутомерного равновесия **IV** \rightleftharpoons **V** влево.



Поскольку для тимолфталеина (ТФ) добавки β -ЦД в щелочной среде не приводят к существенным изменениям в спектрах поглощения, а для этого фталеина образование структур IV и VI не характерно [6,7,18], то очень вероятно, что причину обесцвечивания растворов ФФ следует искать в двух последних эффектах. С другой стороны, объемистые алкильные заместители в молекуле ТФ могут просто препятствовать комплексообразованию с β -ЦД.

Впрочем, на определении исследования ковалентно-связанной системы ФФ– β -ЦД сообщалось [19], что значения pK_a ФФ, включенного в полость гепта-амилозного цикла, существенно выше, чем в «свободном» состоянии. Последнее зарегистрировано после вытеснения ФФ из полости конкурирующими молекулами «гостей», например, производными адамантана [19]. Такого эффекта не обнаружено при потенциометрическом определении констант диссоциации ФФ, связанного в комплекс с β -ЦД [16], но в этой работе титрование, в отличие от спектральных исследований, велось в присутствии 35 % этанола, и можно предположить вытеснение индикатора молекулами спирта из полости рецептора в раствор. Но здесь, в свою очередь, нужно учесть, что дальнейшее отщепление протона от ФФ, ковалентно-связанного с β -ЦД [19], может быть затруднено диссоциацией гидроксильной группы циклодекстринса ($pK_a = 12.1-12.2$) при высоких pH . В литературе можно найти также некоторые подробности ассоциации ФФ с β -ЦД в воде, в том числе и в присутствии кационного ПАВ [20].

В то же время, в цитированных работах [16,19] не признается правдоподобной структура бесцветного дианиона IV. С другой стороны Тагучи [17], сообщая об образовании комплекса IV с β -ЦД в ДМСО, утверждает, что ранее возможность такого строения ФФ не учитывалась. Между тем, образование дианиона-лактона в различных растворителях давно исследовано количественно [6,7,18] и описано даже в научно-популярном журнале [15]. Кувабара с соавторами [19] для ФФ, ковалентно-связанного циклодекстрином, не отмечают обесцвечивания при высоких pH , а лишь зафиксировали смещение интервала pH перехода. О существовании структуры IV в этой работе [19] также не упоминается.

В ЭДА батохромный сдвиг также существенен: значение λ_{max} (R^{2-}) составляет 580 нм. Значение диэлектрической проницаемости растворителя позволяет предположить, что ионы R^{2-} ФФ существуют в растворе в значительной мере в виде ионных ассоциатов, в которых заряженные группировки связаны с катионами:



Однако значение E_{max} ФФ в ЭДА составляет менее 10^2 . Очевидно, что, несмотря на высокую основность ЭДА, в чистом растворителе преобладает недиссоциированная форма H_2R (в виде лактона I); при контакте с сухой щелочью интенсивность поглощения усиливается в несколько раз [3]. Тем не менее, в ЭДА мы считаем вероятным существование значительной доли ионов R^{2-} в виде бесцветного лактона-дианиона IV.

Нами обнаружено, что наиболее резкие изменения в спектрах раствора ФФ в ЭДА происходят при смещении с водой (рис.1; использовался обезвоженный высокочистый растворитель [3-5]). Этим подтверждаются данные об экстремальном характере изменения основности в смесях ЭДА с гидроксилодержащими растворителями и особенно с водой, полученные главным образом при помощи сульфофталеинового индикатора тимолового синего [3-5]. Вероятно, причинами сильных спектральных эффектов являются повышение основности с?ааи вследствие небольших добавок воды и ве-

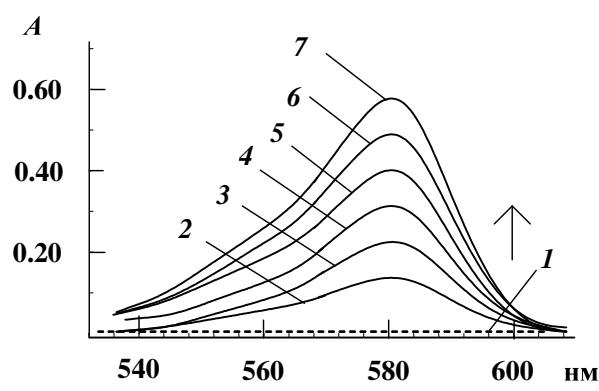


Рис.1. Светопоглощение раствора ФФ ($4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в ЭДА, содержащем добавки воды (масс. %): 1 – 0; 2 – 0.21; 3 – 0.37; 4 – 1.04; 5 – 2.70; 6 – 3.42; 7 – 4.78. Длина поглощающего слоя 1 см.

роятный сдвиг положения таутомерного равновесия IV \rightleftharpoons V вправо. Оказалось, что при массовой доле воды в ЭДА, X, от 1.5 до 10 % зависимость оптической плотности растворов в области максимума полосы от X носит линейный характер:

$$A = 0.224 + 0.081 X, r = 0.999. \quad (2)$$

Эта зависимость может быть положена в основу количественного определения содержания воды в ЭДА.

Выполнение определения. В мерную колбу вносят аликвоту этанольного (95.5%-ный азеотроп) раствора ФФ, до метки добавляют анализируемую пробу (образец ЭДА с массовой долей воды от 0.5% до 10%), и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют при длине волны 580 нм. Искомое содержание воды определяют по результатам градуировки. Оптимальная концентрация ФФ в анализируемом растворе: $(2-4) \times 10^{-4}$ моль/ л.

В табл. 2 в качестве примера представлены результаты количественного определения воды в искусственных смесях, содержащих в ЭДА от 1.53% до 10.04% воды при комнатной температуре (число параллельных определений – 3-5).

Таблица 2. Результаты определения содержания воды в ЭДА

Задано, X _з , %	Найдено, X _н , %	X _з – X _н	s	±δ
1.53	1.58	0.05	0.071	0.18
3.20	3.21	0.01	0.095	0.24
5.07	5.12	0.05	0.077	0.19
8.11	8.16	0.05	0.081	0.20
10.04	10.11	0.07	0.060	0.14

По сравнению со способом определения воды с использованием модифицированного реагента К. Фишера (титрование пробы смесью пиридина, иодида пиридиния и пиридинсульфоксида) [21], воспроизводимость повышается в 4-6 раз. Эти данные показывают, что особенности поведения ФФ в смесях ЭДА с водой могут быть использованы для определения содержания H₂O в ЭДА [22].

Литература

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1990.
2. Shaal R. J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. 1955. V.52. No.11-12. P.784-808.
3. Кругляк А.И., Мчедлов-Петросян Н.О., Суров Ю.Н., Иванова Е.Ф. Украинский химический журнал. 1986. Т.52. №11. С.1192-1197.
4. Кругляк А.И., Мчедлов-Петросян Н.О., Березняк Е.Г. Украинский химический журнал. 1988. Т.54. №6. С.588-591.
5. Кругляк А.И., Мчедлов-Петросян Н.О., Волкотруб С.Л., Волкотруб Н.Л. Вестник Харьковского университета. 1991. №359. С.46-49.
6. Мчедлов-Петросян Н.О., Романенко А.В., Никишина Л.Е. Журн. аналит. химии 1984. Т.39. №8. С.1395-1403.
7. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии 1986. Т.41. №10. С.1771-1779.
8. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1980. Т.54. №2. С.517-519.
9. Тычина О.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 1999.
10. Berger S. Tetrahedron. 1981. V.37. P.1607-1611.
11. Карпухин П.П. Труды ХПИ. 1956. Т.8. С.49-53.
12. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. Analyt. Chem. 1967. V.39. No.3. P.315-320.
13. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. J. Amer. Chem. Soc. 1968. V.90. No.1. P.23-28.
14. Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... докт. хим. наук. Харьков, 1992.
15. Чуйгук А. Какого цвета фенолфталеин. Химия и жизнь. 1983. №1. С.70-71.
16. Buvari A., Barcza L., Kajtar M. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1988. P.1687-1690.
17. Taguchi K. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1992. P.17-22.
18. Thiel A., Diehl R. Marburger Sitzungsber. 1927. Bd.62. S.471-546.

19. Kuwabara T., Takamura M., Matsushita A., Ikeda H., Nakamura A., Ueno A., Toda F. J. Org. Chem. 1998. V.63. No.24. P.8729-8735.
20. Polewski K., Napierala D. Carbohydr. Res. 1999. V.315. P.35-47.
21. Sherman F.B. Talanta. 1980. Vol.27. P.1067-1072.
22. А.с. СССР 1695753, МКИ G 01N21/35 // Н.О. Мчедлов-Петросян, С.А. Шаповалов, А.И. Кругляк; заявлено 06.06.89.

Поступила в редакцию 29 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). N.O.Mchedlov-Petrossyan, S.A.Shapovalov, A.I.Kruglyak. The structure of phenolphthalein in solutions and the peculiarities of its behavior in ethylene diamine water mixtures.

The current state of the problem of phenolphthalein (PP) structures in solutions was reviewed. The electronic absorption spectra of PP in the system $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ were measured. It was demonstrated, that sharp increase in absorption intensity in the region of 580 nm, caused by addition of water to ethylene diamine, can be used for analytical determination of H_2O content in this solvent.