

Štúdium možností využitia 2-(*p*-halogénfenyl)-5-azaindan-1,3-diónov ako acidobázických indikátorov

P. HRNČIAR, D. ZACHAROVÁ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Uskutočnilo sa spektrofotometrické štúdium 2-(*p*-X-fenyl)-5-azaindan-1,3-diónov (X = F, Cl, Br) vo viditeľnej a v ultrafialovej oblasti v závislosti od pH. Zistilo sa, že na základe ostrého úzkeho farebného prechodu (v rozmedzí pH 4,7—5,8) možno skúmané látky využiť ako acidobázické indikátory. Stanovili sa ich hodnoty pK_1 . Ďalej sa zistilo, že farebný prechod je pri skúmaných látkach v tom istom rozmedzí pH a že absorpčné spektrá, ani farebnosť látok sa vplyvom vyšetrovaných substituentov nemení.

Podobne ako niektoré 2-arylindan-1,3-dióny [1, 2] aj 2-aryl-5-azaindan-1,3-dióny sa vyznačujú polychrómnymi vlastnosťami. Na možnosť využitia 2-fenyl-5-azaindan-1,3-diónu ako acidobázického indikátora sme poukázali v práci [3]. V tejto práci skúmame možnosť využitia 2-(*p*-halogénfenyl)-5-azaindan-1,3-diónov ako acidobázických indikátorov. Prípravou vyšetrovaných látok sa zaoberáme v práci [4].

Experimentálna časť

Pristroje

Použil sa univerzálny spektrofotometer fy Zeiss, pH-meter Radiometer 4 so sklenenou elektródou G 302 D a referentnou kalomelovou elektródou K 100.

Chemikálie a roztoky

Acetón p. a. vysušený a dvakrát predestilovaný, 0,1 N-NaOH, zbavený uhličitánom, faktorizovaný na odmerný roztok HClO_4 pH-metrickou titráciou. Na prípravu tlmivých roztokov slúžil kyslý ftalát draselný a roztoky 0,2 N-HCl a 0,2 N-NaOH. Skúmané látky sa pred použitím prekryštalizovali z 50 % etanolu. Body topenia sú v zhode s údajmi v práci [4].

Absorpčné krivky azaindandiónov sa merali pri týchto hodnotách pH:

a) ultrafialová oblasť: 1,29; 4,51; 4,63; 5,26; 7,77; 12,41,

b) viditeľná oblasť: 1,60; 3,10; 4,22; 5,42; 6,00; 7,67; 9,70.

Pokusy sa robili v 20 % acetónových roztokoch. Použitá koncentrácia: 12 mg látky do 100 ml roztoku, hrúbka kvivety 1,000 cm.

Výsledky a diskusia

Pre 2-fenyl-5-azaindan-1,3-dióny možno v roztokoch predpokladať v závislosti od pH tieto formy (schéma 1):

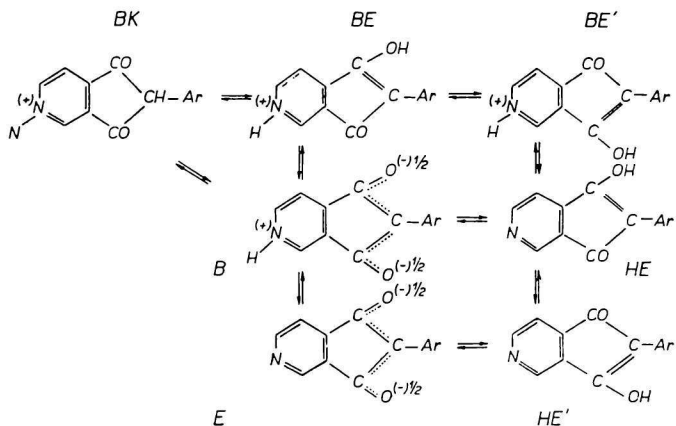
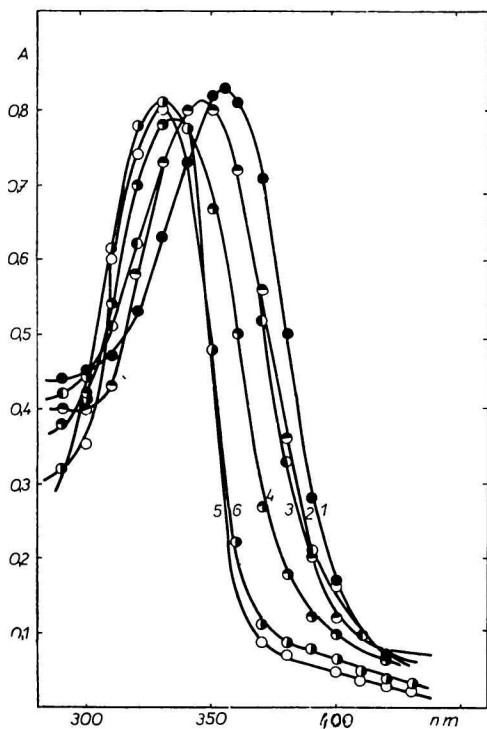
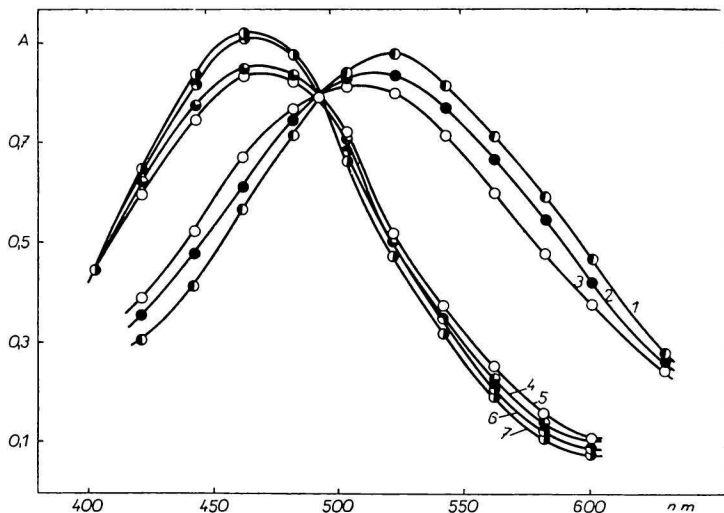


Schéma 1.



Obr. 1. Absorpčné krivky skúmaných 2-(*p*-X-fenyl)-5-azaindan-1,3-diónov v ultrafialovej oblasti pri hodnotách pH: 1,29 (1); 4,51 (2); 4,63 (3); 5,26 (4); 7,77 (5); 12,41 (6); $\alpha = 1,000$.

Podobné formy predpokladajú napríklad O. J. Nejlund a J. J. Linaberg [1] pri 2-(*p*-dimetylamino-fenyl)-indan-1,3-dióne. Existencia jednotlivých štruktúr závisí od polarít rozpušťača a ako sme zistili, najmä od pH. V roztokoch o rôznych pH poskytujú skúmané azaindandióny dve maximá vo viditeľnej oblasti pri $\lambda = 460$ nm a $\lambda = 515$ nm (obr. 2). V ultrafialovej oblasti — v kyslom a slabom kyslom prostredí — absorpčné maximá ležia pri 350 a 360 nm, v neutrálnom a zásaditom prostredí pri 335 a 330 nm (obr. 1). V silne kyslom prostredí 1—0,5 N-HClO₄, resp. H₂SO₄ vzniká ďalšia z uvedených foriem (BK), ktorá je žltá. O. Nejlund a J. J. Linaberg [1], ktorí podrobne skúmali 2-(*p*-dimetylamino-fenyl)indan-1,3-dión, zistili, že pri pH 4,25 sa táto látka vyskytuje z 90—91 % v betaínovej štruktúre, nad pH 5 existuje len enolátový anión.



Obr. 2. Absorpčné krivky 2-(*p*-X-fenyl)-5-azaindan-1,3-diónov vo viditeľnej oblasti pri hodnotách pH:

1,60 (1); 3,10 (2); 4,22 (3); 5,42 (4); 6,00 (5); 7,67 (6); 9,70 (7); $\alpha = 1,000$.

Na základe výsledkov spektrofotometrických meraní usudzujeme, že v rozmedzí pH 1,2—12,3 prevládajúcimi, ak nie výhradnými formami sú: forma B do pH 4,7 ($\lambda = 515$ nm) a forma E, ktorá sa prejavuje od pH 5,8 ($\lambda = 460$ nm). Ostrý farebný prechod z fialového sfarbenia do oranžovožltého v úzkom rozmedzí pH 4,7—5,8 pri skúmaných azaindandiónoch umožňuje využiť tieto látky ako acidobázické indikátory. Na základe vykonaných titrácií možno ich intenzitu sfarbenia porovnávať s kongočerveňou. Skúmané látky sa dajú použiť pri titrácii 0,1—0,01 N roztokov silných kyselín a zásad. Pridaním vhodného farbiva, napríklad metylénovej modrej sa farebný prechod ešte

zintenzívni (z fialovomodrého do zeleného sfarbenia). Skúmané látky predstavujú dokonale vratný systém dvoch prevládajúcich foriem: $B \rightleftharpoons E$.

Ako sme zistili, všetky *p*-halogénderiváty majú farebný prechod v tom istom rozmedzí ako samotný 2-fenyl-5-azaindan-(1,3)-dión. Podobne aj farebné krivky a molárne absorptivity farebných foriem sú rovnaké.

Indikátorovú konštantu sme stanovili bežným spôsobom z rovnice (1):

$$pK_i = \text{pH} + \log \frac{\varepsilon_{1z}}{\varepsilon_{2k}} + \log \frac{k_k}{k_z} \frac{A_1 k_z A_2}{A_2 k_k A_1}. \quad (1)$$

Na výpočet sme použili rovnice:

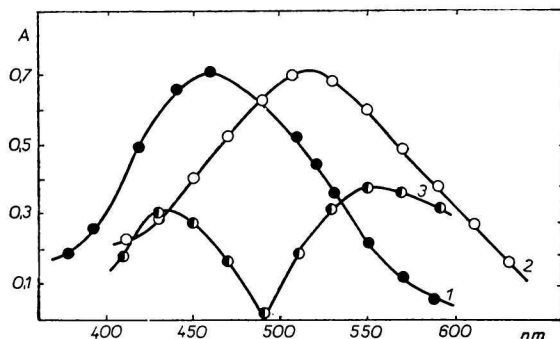
$$A_1 = A_{1k} + A_{1z}, \quad (2)$$

$$A_2 = A_{2k} + A_{2z}, \quad (3)$$

$$k_z = \frac{A_{1z}}{A_{2z}}, \quad (4)$$

$$k_k = \frac{A_{2k}}{A_{1k}}. \quad (5)$$

A_{1k} a A_{2k} (A_{1z} a A_{2z}) sú čiastkové absorpcie oboch foriem indikátora pre uvedené hodnoty λ_1 a λ_2 . Hodnoty k_z a k_k sú počítané z kriviek pre krajné hodnoty pH 1,72 a 12,27, kde predpokladáme výskyt len jednej formy (B alebo E). Z týchto extrémnych hodnôt sme získali diferenčnú krivku 3 (obr. 3). V maximách diferenčnej krivky sme počítali hodnoty pK_i . Pri pH 0,0–1,0 sa vyskytuje forma BK, ktorá je slabozlto sfarbená, nemá však pre stanovenie indikátorovej konštanty význam.



Obr. 3. Absorpčné krivky na fotometrické stanovenie K_1 :
krivka 1 pre pH 12,27; krivka 2 pre pH 1,72; 3. diferenčná krivka $\alpha = 1,000$. Koncentrácia látok $c = 3,5 \cdot 10^{-4}$ M.

Hodnoty vypočítané pre 2-(*p*-chlórphenyl)-5-azaindan-(1,3)-dión sú uvedené v tab. 1. Hodnoty ostatných derivátov sú rovnaké a počítali sa tým istým spôsobom, preto ich ani neuvádzame. Tabelované hodnoty pK_1 sú počítané pre vodno-acetónové roztoky (6 % acetónu), preto sú len formálnymi hodnotami.

Tabuľka 1

Hodnoty pK_1 počítané pri rôznych pH podľa rovnice (1) v 6 % vodno-acetónových roztokoch

pH	A_1^{436}	A_2^{540}	pK_1
12,27	0,650	0,300	—
6,00	0,610	0,326	4,76
5,50	0,560	0,375	5,09
5,11	0,500	0,445	4,93
4,72	0,425	0,520	4,93
4,31	0,335	0,590	5,14
1,72	0,325	0,665	—
$\overline{pK_1} = 4,97 \pm 0,08$			

О ФТАЛИДАХ И ИНДАНДИОНАХ-(1,3) (XX)
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
2-(*n*-ГАЛОГЕНФЕНИЛ)-5-АЗАИНДАН-1,3-ДИОНОВ
В КАЧЕСТВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

П. Грнчиар, Д. Захарова

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета
им. Коменского, Братислава

Проводились спектрофотометрические измерения 2-(*n*-X-фенил)-5-азайндан-1,3-дионов ($X = F, Cl, Br$) в видимой и ультрафиолетовой области в зависимости от pH . Нашли, что на основе резкого и узкого изменения окраски (в интервале pH 4,7—5,8) можно использовать эти вещества в качестве кислотно-основных индикаторов. Были определены для них значения pK_1 . Установили также, что изменение окраски у исследуемых веществ находится в том же самом интервале pH и что спектры поглощения и окраска веществ под действием исследуемых заместителей не изменяются.

Preložila T. Dillingeroová

ÜBER PHTHALIDE UND INDANDIONE-(1,3) (XX)
STUDIUM DER VERWENDUNGSMÖGLICHKEIT
DER 2-(*p*-HALOGENPHENYL)-5-AZAINDAN-1,3-DIONE
ALS AZIDOBASISCHE INDIKATOREN

P. Hrnčiar, D. Zacharová

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurden spektralphotometrische Messungen der 2-(*p*-X-phenyl)-5-azaindan-1,3-dione (X = F, Cl, Br) in sichtbarem und ultraviolettem Bereich in Abhängigkeit vom pH durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß diese Stoffe auf Grund eines scharfen und schmalen Farbumschlags im pH Bereich 4,7–5,8 als azidobasische Indikatoren verwendbar sind. Die pK_I -Werte dieser Verbindungen wurden ermittelt. Es wurde festgestellt, daß der Farbumschlag der untersuchten Stoffe in demselben pH-Bereich liegt, und daß die Absorptionsspektren durch die angeführten Substituenten nicht verändert werden.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Nejland O. J., Linaberg J. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chím. ser.* **1964**, 691.
2. Nejland O. J., Kroge B. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR, Chím. ser.* **1964**, 483.
3. Hrnčiar P., Zacharová D., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae (Chímia)*, Tom. VIII, Fasc. X, 587 (1964).
4. Hrnčiar P., *Chem. zvesti* **19**, 360 (1965).

Do redakcie došlo 14. 5. 1965
V revidovanej podobe 2. 11. 1965

Adresa autorov:

Doc. Pavel Hrnčiar, CSc., Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Prom. chem. Dagmar Zacharová, Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.