

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Zdeněk Stránský; Pavel Capita; Václav Stučka

Disociační konstanty

3-hydroxy-5-arylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)fenoxazonia

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
11 (1971), No. 1, 421--426

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119963>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty  
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Ružička, kandidát věd*

### DISOCIAČNÍ KONSTANTY 3-HYDROXY-5-ARYL- AMINO-9-DIMETHYLAMINO-9H-BENZO(A)FENOXAZONIA

ZDENĚK STRÁNSKÝ, PAVEL CAPITA A VÁCLAV STUŽKA

(Došlo 8. 10. 1968)

Síle amoniových indikátorových kyselin odvozených od aminoderivátů benzo(a)-fenoxazinu byla dosud v literatuře věnována malá pozornost. Jedině Nilská modř A byla častěji použita jako indikátor a byla pro ni též zjištěna hodnota disociační konstanty Kolthoffem, který původně udal hodnotu 9,7<sup>1</sup>, kterou později opravil na hodnotu vyšší<sup>2</sup>. Kromě toho byly příležitostně získány hodnoty disociačních konstant některých dalších oxazinových barviv ze zlomů závislosti redoxpotenciálu na pH<sup>3</sup> nebo ve směsných vodně alkoholických prostředích<sup>4,5</sup>.

V poslední době se tato barviva začínají používat jako neutralizační indikátory v nevodných prostředích a je proto věnována pozornost jejich relativní síle jako kyselin nebo relativní basicitě<sup>6,7</sup>. Ukazuje se přitom, že relativní síla kyselin se prakticky nemění se změnou rozpouštědla tehdy, jsou-li si srovnávané kyseliny strukturálně podobné. Zcela přesnou lineární korelaci mezi silou kyselin v různých prostředích lze očekávat jen u souborů, které splňují Hammettovu rovnici<sup>8</sup>.

Ve skupině acidobasických indikátorů obdobné modely nejsou běžné. Skupina takových indikátorů byla vytvořena zcela nedávno<sup>9</sup>. Výhody jsou nejen praktické, dané snadnou volbou takových indikátorů pro konkrétní titraci, ale mohou sloužit i k teoretickým studiím jako standardy pro srovnání relativní síly kyselin umožňující jednoduché přepočty. Nezávislost relativní síly kyselin na prostředí v takové skupině dovoluje dále použít libovolného media k proměnění disociačních konstant jako kritéria síly kyselin. Přenesení disociačních konstant do jiné stupnice kyselosti nebo do jiného rozpouštědla nezmění proporcionalitu diferencí v silách jednotlivých indikátorových kyselin, pouze se změní hodnota směrnice  $\rho$  konstanty v Hammetově rovnici.

Závislost mezi disociačními konstantami indikátorů ve dvou rozpouštědlech lze vystihnout, jak lze snadno odvodit rovnicí

$$\log K_1^{S_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \log K_1^{S_2} + \text{konst.} \quad (1)$$

kde  $\rho_1$  je směrnice Hammettovy rovnice v jednom,  $\rho_2$  v druhém rozpouštědle.

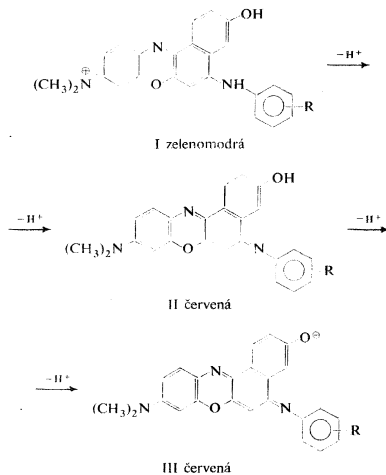
V tomto sdělení je studováno několik indikátorů ze skupiny 3-hydroxy-5-arylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)-floxazonia, které by měly rovněž při disociaci kyseliny nábojového typu + I na konjugovanou nenabitou bási splňovat Hammettovu rovnici podle analogie se skupinou derivátů Meldolovy modře a „Muscarinu“.

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

##### Absorpční křivky

Absorpční křivky byly měřeny na spektrofotometru Zeiss VSU-I pouze ve viditelné oblasti světla, ve skleněných kytetách šířky 2,00 cm, v 50%ním ethanolu. Kyselá forma indikátorů je zelenomodrá, zásadité formy jsou červené.

V tabulce I jsou základní spektrální konstanty a pH roztoků, při nichž byly měřeny absorpční křivky jednotlivých forem indikátorů následujícího vzorce



Na obr. I je několik absorpčních křivek bromfenylaminoderivátu.

##### Disociační konstanty

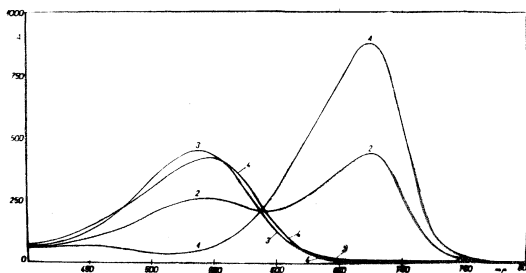
Disociační konstanty byly určeny v 50%ním ethanolu, při iontové síle  $\mu = 0,05$  a teplotě  $20 \pm 1$  °C, v pufrách složených z uni-univalentních elektrolytů. Poměr barevných forem byl měřen spektrofotometricky na téže přístroji jako absorpční

Tabulka 1

R	Forma I				$\epsilon$	Forma II			Forma III		
	pH	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon$		pH	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	pH	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$
4-CH <sub>3</sub>	1,70	670	7,1	582	8,68	533	3,6	12,5	535	3,5	
H	1,68	670	6,3	582	8,48	529	3,6	12,5	540	3,4	
4-Cl	1,67	672	6,9	586	8,67	538	3,7	12,5	544	3,4	
3-Br	1,78	673	6,8	588	8,79	539	3,5	12,5	545	3,3	
3-NO <sub>2</sub>	1,70	677	7,1	591	8,68	545	3,7	12,5	555	3,4	
4-COOH <sup>b</sup>	1,68	680	6,6	586	8,70	535	3,6	12,5	543	3,4	

a ... vlnové délky isobestických bodů charakterisujících rovnováhu forem I a II;

b ... u tohoto derivátu by bylo správné uvažovat ještě disociaci karboxylové skupiny, jež však nemá znatelný vliv na průběh spekter.



Obr. 1. Absorpční křivky 3-hydroxy-5-(4-bromofenyl)-amino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)fenoxazinu.

1 ... pH = 1,78; 2 ... pH = 5,79;

3 ... pH = 8,79; 4 ... pH = 12,5.

Kyvety  $d = 2,00$  cm; koncentrace barviva  $6,42 \cdot 10^{-6}$  M.

křivky, pH bylo měřeno na pH-metru Beckman model G se skleněnou elektrodou č. 40.308 a kalomelovou elektrodou č. 39.270. Nastavení pH-metru bylo provedeno na vodné roztoky pufrů. Měřené pH tedy představuje „pracovní pH“ a hodnoty konstant zahrnují hodnoty potenciálu kapalinového rozhraní mezi nasyceným roztokem KCl ve vodě a 50%ním ethanolem.

Spektrofotometrická měření byla provedena vždy při pěti vlnových délkách. Jednotlivé hodnoty disociačních konstant byly vypočteny podle vztahu

$$K = \frac{|A_1 - A|}{|A - A_2|} \cdot a_{H^+}, \quad (2)$$

kde  $A_1$  je extinkce samotné kyselá,  $A_2$  extinkce samotné zásadité,  $A$  extinkce měřené směsí obou forem při dané vlnové délce a dané celkové analytické koncentraci indikátoru.

$a_{H^+}$  je „pracovní aktivita protonu“.

Z jednotlivých hodnot byl vypočten aritmetický průměr. Zjištěné hodnoty disociačních konstant a interval spolehlivosti (výsledky jsou udány ve tvaru  $pK'_1 \pm 2s_x$ ) jsou udány v tabulce II.

Tabulka II

Disociační konstanty v 50%ním ethanolu pro rovnováhu  $I \rightleftharpoons II + H^+$

R	$pK'_1$	R	$pK'_1$
4-CH <sub>3</sub>	6,59 ± 0,02	3-Br	5,86 ± 0,02
H	6,37 ± 0,01	3-NO <sub>2</sub>	5,19 ± 0,02
4-Cl	6,01 ± 0,02	4-COOH	6,20 ± 0,04

#### DISKUSE

Z tabulky I plyne, že polohy absorpčních maxim týchž forem se u jednotlivých sloučenin příliš neliší. Mírný bathochromní posun vyvolaný nitroskupinou a karboxyskupinou u kyselých forem a nitroskupinou i u obou alkalických forem je v souladu s jejich očekávaným mesomerním účinkem.

Křivka 4 na obr. 1. neprochází společným isobestickým bodem, což je vyvoláno disociační fenolické skupiny. Druhé disociační konstanty jsou u všech sloučenin v mezích  $10 < pK < 11$ , nebyly však přesněji měřeny, pro malé rozdíly v absorpčních maximech a extinkčních koeficientech forem II a III.

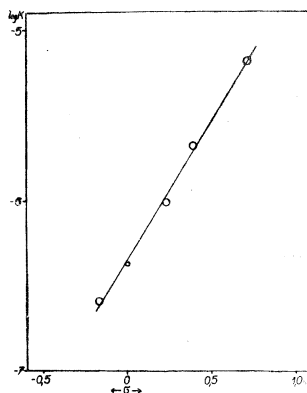
Disociace hydroxylové skupiny v poloze 3 vyvolává u všech barviv mírný bathochromní a hypochromní efekt, na rozdíl od analogických 2-hydroxysloučenin, kde disociace hydroxyskupiny vede k hypso- a hyperchromnímu účinku<sup>10</sup>. Tato okolnost upozorňuje na jiný charakter a zásadně odlišné konjugační možnosti hydroxylů v obou polohách. Potvrzením odlišného vlivu fenolických skupin přináší i naměřené disociační konstanty.

2-Hydroxy-5-fenylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)fenoxazonium ( $pK'_1 = 7,04$ ) je slabší kyselinou než 5-fenylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)fenoxazonium ( $pK'_1 = 6,59$ )<sup>9</sup>, zatímco 3-hydroxy-5-fenylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)fenoxazonium je silnější kyselinou ( $pK'_1 = 6,37$ ). Hydroxylová skupina v poloze 2 zvyšuje hustotu elektronů na dusíku v poloze 5, chová se jako elektroprositivní skupina, převažuje její mesomerní vliv. Naproti tomu táž skupina v poloze 3 snižuje hustotu elektronů na dusíku v poloze 5, chová se jako elektronegativní, uplatňuje

se především svým indukčním účinkem, není v konjugaci s aromatickým  $\pi$  systémem.

Z tabulky II je vidět, že substituce pobočného arylu (substituenty R) vede k očekávaným změnám disociačních konstant. Elektropositivní skupiny snižují, elektro-negativní zvyšují kyselost formy I. Závislost splňuje Hammettovu rovnici, jak je znázorněno na obr. 2.

Vypočtená hodnota směrnice je  $\rho = 1,623$ , vypočtené  $pK_a$  nesubstituovaného derivátu  $pK_a^0 = 6,35$  a korelační koeficient činí  $r_{x,y} = 1,000$ .



Obr. 2. Korelace  $\sigma$  a  $\log K_1$  — hodnot pro rovnováhu I  $\rightleftharpoons$  II +  $H^+$ .

Přímka proložena metodou nejmenších čtverců; průměr kroužků odpovídá intervalu spolehlivosti při určení  $pK$ ; substituent  $R = 4\text{-COOH}$  byl vypuštěn z korelace pro překrývající se disociaci  $\text{NH}^{\oplus}$  a  $\text{—COOH}$  skupiny; pořadí jednotlivých bodů odpovídá pořadí v tab. II.

#### LITERATURA

- [1] *Kolthoff I. M., Rosenblum C.*: Acid-base indicators, Macmillan Co., New York, 1937.
- [2] *Kolthoff I. M., Stenger V. A.*: Volumetric analysis I., Interscience, New York, 1942, str. 93.
- [3] *Cohen B., Preisler P. W.*: Publ. Health Rep. Wash., Suppl. No. 92 (1931).
- [4] *Woislowski S. J.*: Amer. Chem. Soc. **75**, 5 201 (1953).
- [5] *Stužka V., Stránský Z., Ružička E.*: Coll. Cz. Chem. Comm. **28**, 1 399 (1963).
- [6] *Davis M. M., Hetzer H. B.*: Analyt. Chem. **38**, 451 (1966).
- [7] *Stránský Z., Stužka V.*: Chem. Zvesti **22**, 341 a 424 (1968).
- [8] *Hammett L. P.*: Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1940, str. 186.
- [9] *Stránský Z., Stužka V.*: Coll. Cz. Chem. Comm. **33**, 1 802 (1968).
- [10] *Stužka V., Stránský Z.*: Coll. Cz. Chem. Comm. **32**, 3 863 (1967).

### Summary

#### DISSOCIATION CONSTANTS OF 3-HYDROXY-5-ARYL-AMINO-9-DIMETHYLAMINO-9H-BENZO(A)PHENOXAZONIUM

Z. STRÁNSKÝ, P. CAPITA, V. STUŽKA

The spectra of three ionization-degrees with six 3-hydroxy-5-arylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxazoniumderivatives were measured and their dissociation constants in 50 % ethanol determined. The log-values of dissociation constants are corresponding to the Hammett equation in the dependence on the substitution of arylgroup in position 5. The hydroxygroup in position 3 is acting as an electronegative substituent and is enforcing predominantly the induction effect only.

### Zusammenfassung

#### DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON 3-HYDROXY-5-ARYL-AMINO-9-DIMETHYLAMINO-9H-BENZO(A)PHENOXAZONIUM

Z. STRÁNSKÝ, P. CAPITA, V. STUŽKA

Es wurden Spektren von drei Ionisationsstufen bei sechs 3-Hydroxy-5-arylamino-9-dimethylamino-9H-benzo(a)phenoxazoniumderivaten durchgemessen und deren Dissoziationskonstanten in 50%igen Äthanol bestimmt. Logarithmische Werte der Dissoziationskonstanten kommen der Hammettschen Gleichung in der Abhängigkeit von der Substitution der Arylgruppe in der Position 5 nach. Die in der Position 3 sich befindliche Hydroxygruppe erweist sich als ein elektronegatives Substituent und nimmt überwiegend bloss das Induktionseffekt in Anspruch.