

Академик А. Н. ТЕРЕНИН и А. В. КАРЯКИН

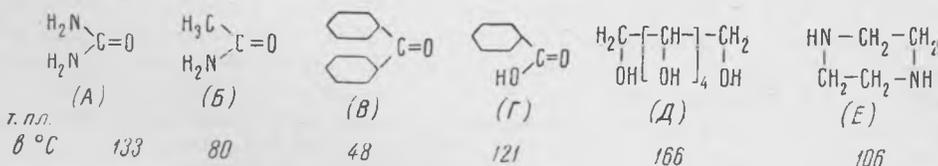
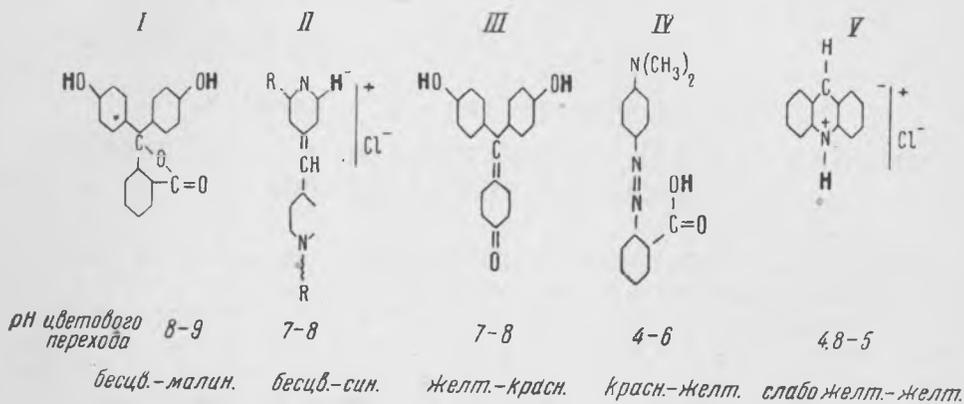
ЦВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ ИНДИКАТОРОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

При рассмотрении причин, способствующих длительному послесвечению молекул, введенных в стеклообразные органические и неорганические среды, было высказано предположение о существенном значении водородных связей для перехода флуоресцирующей молекулы в длительное метастабильное состояние (1). Прямым доказательством образования таких связей служат характерные изменения, испытываемые инфракрасными частотами колебаний групп O—H, N—H и C=O для простых молекул в растворенном и адсорбированном состояниях (2). Для стеклообразных органических растворителей и более сложных растворенных молекул типа красителей методика инфракрасных спектров встречает некоторые затруднения только технического порядка, как то: сильное рассеяние света застывшим органическим растворителем, недостаточная компенсация спектра поглощения последнего при использовании дифференциальной методики, необходимость больших концентраций растворенного вещества, нарушающих структуру растворителя, и др. Однако в некоторых случаях и в твердых стеклообразных растворителях удается установить этим методом образование водородной связи.

Для понимания сопряженных изменений, возникающих при действии света на двухкомпонентные органические системы (3), весьма существенна возможность обнаружения межмолекулярной водородной связи как этапа, предшествующего переносу протона. Одним из нас (4) были поставлены опыты, имевшие целью обнаружить образование водородной связи в случае молекул, приобретающих характерную окраску при утрате или приобретении протона, т. е. в случае цветных индикаторов концентрации водородных ионов, применяющихся обычно в водных растворах.

Ниже описывается дальнейшее развитие этого исследования. В этих опытах индикаторы кислотности вводились в безводные расплавы различных органических соединений, в частности таких, которые при застывании дают стеклообразные среды. Ожидалось, что отщепление протона в таких условиях может быть непосредственно обнаружено по цвету и спектральному составу краски. Из индикаторов были взяты следующие: фенолфталеин (I), хлористоводородный цианин (II), аурин или розоловая кислота (III), метиловый красный (IV), хлористоводородный акридин (V) и некоторые другие. В таблице указаны их формулы строения, изменение цвета при отдаче ими протона и область pH, в которой в водных растворах наблюдается соответствующий цветовой переход. Первыми в последовательности идут соединения, всего труднее отдающие протон и требующие поэтому более повышенных основных свойств у растворителя.

В качестве сред, растворяющих молекулы индикаторов, был взят ряд легкоплавких органических веществ, содержащих карбонильные и аминогруппы, способные функционировать как акцепторы протона, а именно: карбамид или мочеви́на (А), ацетамид (В), бензофенон (В), бензойная кислота (Г), маннит (Д), пиперазин (Е)*, и, наконец, применялся также сам фенолфталеин, дающий при застывании стеклообразную среду. В таблице, кроме формул строения, приведены температуры плавления в °С.



Насыщенный раствор индикатора в абсолютном спирте, бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, хлороформе вводился в виде нескольких капель в высушенные навески порошка веществ (А—Е). Затем на воздухе навеска нагревалась, доводилась до расплавления и охлаждалась. Большинство расплавов кристаллизовалось в виде компактной массы. Бензойную кислоту удавалось получить в виде тонких прозрачных стекловидных пленок.

В жидком расплаве никакого появления или изменения окраски индикатора, которые свидетельствовали бы об отщеплении протона от молекулы индикатора, не наблюдалось. Так например, раствор фенолфталеина (I) в расплавленном карбамиде (А) бесцветен. Однако при застывании расплава в первый же момент его затвердевания появляется интенсивная малиновая окраска, типичная для образования аниона фенолфталеина $[I]^{-}$, т. е. молекулы (I), лишившейся двух протонов H^{+} гидроксильных групп OH .

С течением времени окраска затвердевшего расплава постепенно бледнеет и за сутки стояния почти совсем исчезает. Новое расплавление и затвердевание образца неизменно приводили к повторению этого цветного эффекта, т. е. к появлению интенсивной окраски в первый момент затвердевания и ее постепенному исчезновению при стоянии. Таким образом, окраска индикатора служит указанием на некоторое начальное переходящее состояние застывающего расплава. Естественно эту активность сопоставить с начальной неупорядоченной структурой твердею-

* Применялась смесь пиперазина с карбамидом для понижения точки плавления и получения компактной массы при застывании.

щего расплава, при которой посторонние молекулы оказываются включенными в более тесное взаимодействие с молекулами среды. Дальнейшее затвердевание расплава приводит к процессу упорядочивания и кристаллизации, при котором посторонние молекулы индикатора, очевидно, вытесняются из формирующихся микрокристаллов среды.

Постепенное исчезновение окраски не связано с каким-либо действием кислорода или влажности воздуха, так как оно наблюдается и в вакууме*.

Тот же фенолфталеин не дает цветного эффекта при введении в расплав ацетамида (Б) и бензофенона (В). В смеси пиперазина (Е) с карбамидом (А) окраска очень сильная и почти не исчезает со временем; для исчезновения окраски требуется несколько суток.

Аналогичный цветовой эффект наблюдается для аурина (III), слабо желтая окраска которого при затвердевании расплава карбамида резко изменяется на красную, свойственную аниону. В манните (Д) изменение окраски аурина менее выражено: фенолфталеин же в манните не дает эффекта. Остальные индикаторы, введенные в расплавы перечисленных выше соединений, обнаруживали лишь слабые изменения окраски.

Весьма знаменательно, что потерявший со временем окраску раствор фенолфталеина в застывшем карбамиде вновь ее приобретает при охлаждении образца в вакууме до температуры жидкого воздуха. Это показывает, что появление окраски обязано возникновению слабых междумолекулярных связей, образующихся при тесном соприкосновении молекулы индикатора с молекулами среды, и что эти связи легко разрушаются термическим движением уже при комнатной температуре**.

Нам представляется несомненным, что этими междумолекулярными связями являются водородные связи, устанавливающиеся между атомными группами, отдающими протон, и основными группами молекул среды, способными принять протон. В рассматриваемых здесь соединениях (А — Е) акцептором протона могут быть либо карбонильные группы либо аминогруппы. В соответствии с тем, что пиперазин (Е) служит в качестве сильного органического основания, акцептором протона в нем, несомненно, является аминогруппа. Это объясняет, что в пиперазине имеет место слабое окрашивание фенолфталеина уже при расплавлении до застывания.

Условия для полного отрыва протона молекулами, обладающими основными свойствами, в твердой застывающей среде менее благоприятны, чем в жидком расплаве, в котором обеспечена более полная его сольватация. Тем не менее, наблюдается резкое окрашивание только в условиях наступающей кристаллизации расплава, когда молекулы индикатора вступают в особо тесное взаимодействие со средой путем образования водородных связей. Отсюда следует, что даже частичное оттягивание протона при таком взаимодействии уже достаточно для того, чтобы вызвать в электронной оболочке молекулы индикатора перераспределение заряда, характерное по своему оптическому проявлению для свободного аниона, т. е. молекулы, потерявшей протон. Наблюдения по выявлению окраски ионизованной формы молекулы при адсорбции некоторых соединений на фазовых границах были описаны в литературе (6). Эти эффекты были приписаны действию элек-

* Если повысить значительно концентрации фенолфталеина тем, что вводить в мочевины не его раствор, а порошок фенолфталеина, то уже в жидком расплаве наблюдается слабая окраска. Слабая окраска наблюдается также в жидком расплаве, если применять раствор фенолфталеина в ацетоне. Но в этом случае затвердевание не вызывает столь сильных окрашиваний, как это имеет место для перечисленных выше растворителей. Заметим полутью, что при использовании спиртового раствора была вначале обнаружена невоспроизводимость опытов, которая оказалась вызванной следами кислоты в спирте, мешавшей отщеплению протона.

** Подобное возникновение окраски при охлаждении жидкого раствора фенолфталеина, наступающее до затвердевания раствора, наблюдал А. И. Штенштейн (5).

трического поля на границе. Имеются также наблюдения по появлению окраски анионов нитрофенола и фенолфталеина при адсорбции их паров в вакуумных условиях на сублимированных слоях фторидов (⁷). Несомненно, что в этом случае также имело место образование одородной связи.

Положение максимума в спектре поглощения окраски зависело от рода фторида и отличалось от такового для свободного аниона этих фенолов в водном растворе.

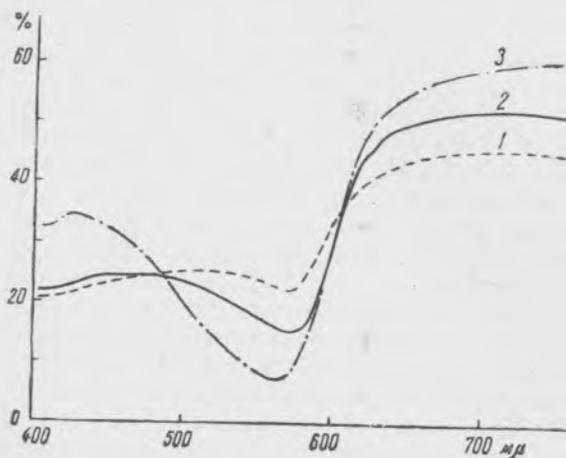


Рис. 1. Спектры рассеянного света по отношению к спектру рассеяния стандартной белой поверхности: 1 — фенолфталеин в карбамиде через 10—15 мин. после застывания, 2 — фенолфталеин в смеси карбамида с пиперазином, 3 — фенолфталеин на порошке MgO_n, смоченном водой

Проведенные нами измерения спектра окраски фенолфталеина в затвердевшем карбамиде установили, что максимум спектра поглощения в этом случае также смещен в сторону более длинных волн, чем для иона фенолфталеина в водном щелочном растворе (рис. 1).

Из изложенного следует, что возможно пользоваться цветными индикаторами для выявления преходящей неупорядоченной структуры твердых органических сред в процессе кристаллизации.

Поступило
11 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Теренин, ЖФХ, 18, 1 (1944); Acta physicochim. URSS, 18, 210 (1943).
² Н. Г. Ярославский и А. Н. Теренин, ДАН, 66, № 5 (1949). ³ А. Н. Теренин и А. В. Карякин, ДАН, 58, 425 (1947). ⁴ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 313 (1945). ⁵ А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, ЖФХ, 13, 1791 (1939). ⁶ E. Weitz u. F. Schmidt, Ber., 72, 1740, 2099 (1939); Zs. Electrochem., 46, 222 (1940); 47, 65 (1941). ⁷ Ж. Г. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, 1936, § 63, стр. 162.