

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАЛКОНОВ КАК КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

© А.И. Панасенко, Ю.Ю. Попова

Халконы и родственные им соединения (флаваноны, флавоны, флаваны, флавонолы) применяются в настоящее время в качестве термо- и светостабилизаторов полимерных материалов, антиоксидантов жиров и масел, смазочных материалов, а также биологически активных веществ. Свойства халконов как красителей и кислотно-основных индикаторов практически не изучены.

В настоящей работе конденсацией ацетофенона с пара-диметиламинобензальдегидом в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия [1] и реакцией коричной кислоты с соответствующими фенолами [2] получены: 4-диметиламинохалкон (I), 2'-гидрокси-4'-метокси-халкон (II) и 5'-н.бутил-2',4'-дигидрокси-халкон (III). Халконы получают с выходом 60–80 % и представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления и характерными УФ-спектрами.

Халкон (I): $t_{пл} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимумы полос поглощения (в этаноле) – при 268 и 430 нм;

Халкон (II): $t_{пл} = 108\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимумы полос поглощения (в этаноле) – при 254, 320 и 346 нм;

Халкон (III): $t_{пл} = 153\text{--}154\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимумы полос поглощения (в этаноле) – при 274, 313 и 364 нм.

Полоса поглощения в УФ-спектре 4-диметиламинохалкона (I) в области 430 нм обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом в циннамоильной части молекулы халкона. Вследствие увеличения цепи сопряжения за счет диметиламиногруппы она сдвинута в длинноволновую часть спектра. Полоса поглощения в области 268 нм обусловлена электронным переходом в $\text{C}=\text{O}$ группе и наблюдается у различных карбонильных соединений. Поглощение в области 254 и 274 нм в спектрах халконов (II) и (III) связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в бензоильной группировке этих молекул. Полосы при 320 и 313 нм характеризуют $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в циннамоильной части, а полосы при 346 и 364 нм обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, связанными с возникновением внутримолекулярного цикла за счет взаимодействия карбонильной группы с гидроксильной группой в 2'-положении.

Исследование синтезированных халконов (I – III) как индикаторов проводили по методике, описанной в работе [3], используя их 0,5 %-ные растворы в этаноле. Интервалы перехода оценивали визуально – потенциометрическим методом с использованием рН-метра со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Для этого к определенному объему (10 мл, пипетка) 0,1 Н раствора КОН или HCl, помещенного в стаканчик для титрования, прибавляли 3–4 капли индикатора (раствора исследуемого халкона) и титровали 0,1 Н раствором кислоты или щелочи. Одновременно с этим фиксировали значения рН по показаниям прибора и визуально отмечали изменение окраски титруемого раствора. Определения проводили многократно. Интенсивность

окраски индикаторов измеряли спектрофотометрическим методом, для чего снимали кривые поглощения растворов при нижнем и верхнем значениях рН (4,8 и 11,0), чтобы избежать смешанных цветов. Результаты исследования показали, что введение в структуру халкона различных радикалов изменяет их свойства. Это также влияет на интервалы перехода и на интенсивность окраски. Было обнаружено, что все синтезированные вещества имеют по одному интервалу перехода: I – в области 6,2–7,9 ед. рН; II – в области 6,3–7,0 ед. рН; III – в области 7,9–9,2 ед. рН.

Индикатор	Окраска		Интервал перехода	Интенсивность окраски (ε, л/(моль·см))
	Кислая среда	Щелочная среда		
I	бесцветная	светло-желтая	6,2 – 7,9	7300
II	бесцветная	лимонно-желтая	6,3 – 7,0	8700
III	бесцветная	желтая	7,9 – 9,2	9600

Соединения (I – III) при кислотно-основном титровании дают сопоставимые результаты с результатами кислотно-основного титрования в присутствии наиболее распространенных индикаторов: фенолфталеина, метилового красного. Расхождения в результатах не превышают 1–2 %.

Механизм превращения халконов при изменении рН-среды достаточно сложен. Их действие как индикаторов можно объяснить путем сопоставления с действием других кислотно-основных индикаторов и превращениями фенолов [4]. В общем случае изменение окраски можно интерпретировать на примере халкона (III) следующим образом: при титровании раствора этого халкона щелочью сначала нейтрализуется гидроксильная группа в 4'-положении, образуя фенолят-ион, который может реализовать пара-хиноидную структуру, что и приводит к возникновению окраски.

Проведенные исследования показали, что синтезированные вещества: 4'-диметиламинохалкон, 2'-гидрокси-4'-метокси-халкон, 5'-н.бутил-2',4'-дигидрокси-халкон, могут быть рекомендованы для использования в качестве кислотно-основных индикаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- Общий практикум по органической химии. М.: Мир, 1965. 675 с.
- Старков С.П., Панасенко А.И. Синтез 5'-алкил-2',4'-диокси-халконов // Журнал орг. химии. 1971. Т. 7. Вып. 7. С. 1463–1466.
- Рязунов А.И., Панасенко А.И. Фенолы ряда халкона как кислотно-основные индикаторы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. Вып. 7. С. 813–815.
- Еришов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. С. 119, 140, 159.