



Att göra en pH-indikator ur en annan

- ett exempel på elektrofil aromatisk substitution

Uppgift

Att genom en substitution syntetisera indikatorn bromfenolblått från indikatorn fenolrött.

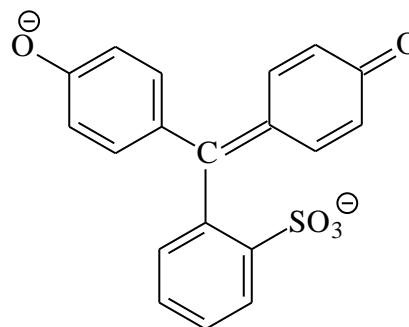
Bakgrund

Studerar man strukturerna av våra vanligaste pH-indikatorer ser man lätt att de har samma grundstruktur, med tre aromatiska ringar bundna till en kolatom. Däremot har de olika substituenterna på ringarna.

Substituenterna ger indikatorerna dels olika färg, dels olika omslagsintervall, dvs olika pK_a . De två indikatorerna, fenolrött och bromfenolblått, i denna laboration tillhör denna stora grupp.

Teori

Fenolrött är liksom flera andra indikatorer en fenol. Med fenoler sker mycket lätt en elektrofil aromatisk substitution, dvs en elektrofil grupp söker sig gärna till den aromatiska ringen. Fenolens OH-gruppen styr nästa elektrofila substituent till *o*- och *p*- positioner som är särskilt elektronrika. I den här laborationen substituerar du med brom och framställer därmed bromfenolblått. Brommolekylen är elektrofil. Man kan tänka sig molekylen med en Br^+ -ände och en Br^- -ände när den närmar sig ett elektronrikt område. Då kan den positiva änden bindas och den andra avgå som bromidjon. *p*-positionen är redan upptagen i fenolrött, varför nästa substituent hamnar i *o*-position.



Fenolrött i sin basiska form

Material och kemikalier

halvmikrorör, ca 10 st
 provrörställ till dito
 pipetter
 tunnskiktspatta, (SiO_2)
 kapillärer (Microcaps)
 pH-papper

fenolrött, fast eller i lösning
 bromfenolblått, dito
 svagt bromvatten
 saltsyra, t ex 4 mol/dm^3
 natriumhydroxid, t ex 2 mol/dm^3
 elueringsvätska: t ex
 etylacetat / ättiksyra / etanol, 25 : 2 : 5
 konc. ammoniak

Undersök indikatorernas färger i sur och basisk lösning

Lös ytterst litet av den fasta indikatorn fenolrött, FR, i några droppar alkohol och ca 1 cm³ vatten. Gör samma sak med indikatorn bromfenolblått, BFB, som kommer att vara ditt jämförelsematerial. Dela lösningarna på vardera två provrör och tillsätt 2 droppar saltsyra till den ena uppsättningen. Indikatorernas "sura" färg är gul, och det kan ev behövas ytterligare en droppe saltsyra i BFB. Till den andra uppsättningen sätter du istället natriumhydroxid-lösning för att studera indikatorernas "basiska" färg.

Genomför substitutionsreaktionen

Bromeringen ska ske i sur lösning. Dela åter din sura FR-lösning på två provrör. Den ena ska få reagera, den andra ska du använda för tunnskiktscromatografering. Sätt ca 1 cm³ svagt bromvatten till din sura FR-lösning. Bromvattnet ska vara svagt gult, ungefär som en blek grapefrukt. Vänta ca 5 minuter och pröva sedan om du lyckats göra BFB genom att *ta ut några droppar* av din reaktionsblandning och göra den basisk.

Undersök resultatet med tunnskiktscromatografi

Gör tunnskiktscromatografi för att undersöka din produkt.

Markera på en tunnskiktspatta. Sätt på ytterst små fläckar (2 µl om du har sådan kapillär) av vardera

- 1) din syntes i sur form
- 2) fenolrött i sin sura form
- 3) bromfenolblått i sin sura form

Låt fläckarna torka ordentligt!

Elueringsmedlet kan vara etylacetat/ ättiksyra/ etanol i proportion 25: 2: 5.

Studera kromatogrammet medan elueringen pågår. Notera färger. Markera fronten. Framkalla genom att hålla ditt torkade kromatogram över öppningen på en flaska koncentrerad ammoniak. Markera fläckarnas lägen.

Var produkten ren? Bildades någon ytterligare produkt? Sker bromeringen lika lätt i basisk lösning? Är indikatorns färg hållbar vid höga pH?

Hur många bromatomer har du fått in per molekyl? Kontrollera med en uppslagsbok, t ex Merck index. Hittar du *bromfenolrött* i din uppslagsbok kan du studera hur den skiljer sig från dina två indikatorer.

Indikatorns färg beror mest på de två översta ringarna i figuren på förra sidan. Fenolrött har i sin basiska form ett längre system av konjugerade dubbelbindningar än den har i sur miljö. Visa detta genom att rita resonansformer.

Rapport

Redovisa färger på dina indikatorer i sur och basisk lösning. Ta reda på om deras omslagspunkter skiljer sig (deras pK_a-värden). Rita streckformel för din produkt i sur eller basisk form. Rita av ditt kromatogram och kommentera hur experimentet lyckats.

Kommentarer till läraren

Praktiska tips

Laborationen är superenkel och passar lika bra som lektionsförsök, gärna utförd på OH-apparaten.

Ett tunnskikt kan köras och utvärderas under lektionens gång medan man t ex diskuterar indikatorns omslagsintervall (se nedan).

Bromvattnet ska vara så svagt att man kan hantera det på bänken utan risk! Bäst har jag lyckats med flera månader gammalt urblekt bromvatten.

Syntesen är snabb men lyckas inte varje gång. Man kan t ex misslyckas med för starkt bromvatten.

Låt gärna eleverna pröva att variera temperatur, eller byta saltsyra mot ättiksyra.

Reaktionen tycks gå också i svagt basisk lösning, men långsammare. Troligtvis bildar bromen hypobromit och bromidjon i basisk lösning och hindrar substitutionen. Man kan pröva med neutrala eller svagt sura lösningar där BFB fortfarande är blå (för att se direkt om reaktionen sker).

Den blå färgen har bleknat efter hand vid mina försök, kanske för att jag gjort den för basisk.

Även om man sätter på de sura lösningarna på tunnskiktsplåten och har ättiksyra i elueringsvätskan ser man att BFB övergår från gul till blå basisk form under kromatograferingen, medan FR behåller sin sura färg. BFB har ju också mycket lågt pK_a . Den blåa formen vandrar relativt snabbt på kiselskiktet, medan FR är mera orörlig.

Fenoler är verkligen lättsubstituerade. Redan efter 2 minuter har BFB bildats så att man kan konstatera det med färgomslag. Man kan köra tunnskikt nästan omedelbart och efter 15 minuter för att jämföra.

Vid mina försök har jag sett rester av fenolrött på tunnskikt efter kort tid, men ingenting efter ett par timmar.

Bromfenolrött som omnämns i litteraturen kan inte spåras på tunnskikt. Det verkar alltså som om bromeringen sker i alla positioner även när FR finns kvar i lösningen.

Kromatografin kan göras också på vanligt filterpapper.

Eftersom det förekommer olika typer av substitution bör man betona vilken det är fråga om. Elektrofil aromatisk substitution förekommer i KRC:s B-lab-kompendium också som syntes av fluorescein.

Syrastyrka/omslagsintervall

Bromfenolblått är en starkare syra än fenolrött. Brom är elektronegativt och minskar den negativa laddningen på syret i OH-gruppen intill. Vätejonen avlämnas lättare. Den diskussionen bör eleverna kunna genomföra eller följa om de tidigare stött på jämförelsen mellan t ex ättiksyra och triklorättiksyra. *Bromfenolrött* med enbart två bromsubstituenten finns åtminstone i några upplagor av Merck-index. Med hjälp av denna indikator kan man jämföra hur 0, 2 och 4 bromsubstituenten inverkar på pK_a -värdet för indikatorn, och be eleverna rationalisera. En vacker jämförelse!

Indikatorernas färg

När FR görs basisk förlängs det konjugerade systemet (jämfört med den oladdade molekylen) till att gälla båda de övre ringarna, det finns en resonansform med O^- på högra sidan. Ett längre konjugerat system innebär att mindre energi krävs för excitering av elektroner och längre våglängder absorberas.

Den blåa färgen hos BFB innebär absorption av längre våglängder jämfört med den hallonröda FR.

Detta kan vara besvärligt att förklara för eleverna. Bromsubstituenterna är förvisso elektronegativa, vilket påverkar omslags-pH. Men dessutom har de gott om elektroner. Elektronerna kan öka möjligheten till resonans (flera elektroner att delokalisera) och våglängden på det ljus som krävs för excitation ökar

(= lägre energi) Färgen blir blåare.

(Bromfenolrött med färre bromsubstituenten är enligt litteraturen mera rödaktigt blå än blå.)

Strukturer, omslagspunkter och färger hos indikatorer är ett spännande kapitel och ägnar sig väl för specialstudier. Strukturerna och övriga uppgifter för de nämnda indikatorerna finns på särskilda blad

Problem?

Trots att vi anser laborationen vara mycket enkel har vi träffat lärare vars elever haft problem. Vi tror att det kan ha två orsaker:

1. Om man ber elever att ta ytterst lite av ett fast preparat, som här fenolrött, blir det sannolikt för mycket i alla fall. Då kanske inte bromeringen lyckas med svagt bromvatten. Det kan vara enklare och säkrare att göra färdig indikatorlösning i flaska.
2. Indikatorlösningen är starkt alkoholhaltig. När man bromerar tillsätter man ju samtidigt mycket vatten. Ska man köra tunnskikt för att jämföra fenolrött (i alkohollösning) och bromfenolblått (alkohollösning) med sin syntes (med vatten i lösningen) så måste man se till att de fläckar man applicerat verkligen är torra innan man eluerar. Vi brukar använda hårtork. Fukt i en applicerad fläck ger inga justa tunnskikt!

Stöd för riskbedömning

Fenolrött: Varning, Skadligt, H315 Irriterar huden. H319 Orsakar allvarlig ögonirritation. H335 Kan orsaka irritation i luftvägarna. och P261, P305+P351+ P33

Bromfenolblått: Ingen märkning

Bromvatten >5%: Frätande, Giftig, frätande, Miljöfara, H314 Orsakar allvarliga frätskador på hud och ögon. H330 Dödligt vid inandning. H400 Mycket giftigt för vattenlevande organismer. och P260, P264, P271, P273, P280, P284

Saltsyra, 2,5-7,5 mol/dm³: Varning, Skadligt, H315 Irriterar huden. H319 Orsakar allvarlig ögonirritation. H335 Kan orsaka irritation i luftvägarna P261, P264, P271, P280, P302+P352, P304+P340, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362 + P364, P403+P233, P405, P501

Natriumhydroxid, 2 mol/dm³: Frätande, Fara, H314 Orsakar allvarliga frätskador på hud och ögon. och P260, P280, P301+P330+P331, P303+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313

Etylacetat: Brännbart, Fara, EUH066 Upprepad kontakt kan ge torr hud eller hudsprickor. H225 Mycket brandfarlig vätska och ånga. H319 Orsakar allvarlig ögonirritation. H336 Kan göra att man blir dåsig eller omtöcknad och P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P271,

P280, P404

Etanol: Brännbart, Fara, H225 Mycket brandfarlig vätska och ånga. och P233, P240, P241, P242, P243, P280

Ammoniak, konc: Frätande, miljöfarligt Fara, H221 Brandfarlig gas. H314 Orsakar allvarliga frätskador på hud och ögon. H331 Giftigt vid inandning. H400 Mycket giftigt för vattenlevande organismer. och P210, P260, P264, P270, P271, P273, P280, P301+P310, P304+P340, P310, P311, P312, P321, P330, P361 + P364, P363, P377, P381, P391, P403, P403+P233, P405, P501”Risker vid experimentet” gäller endast de kemikalier som nämnts, under förutsättning att beskrivna koncentrationer, mängder och metod används.

Som lärare förväntas du göra en fullständig riskbedömning för dig själv och din elevgrupp.