

可視・紫外吸収スペクトルの情報解析による水溶液中の フェノールフタレインの主要構造異性体の推定

尾 関 徹[®], 森川 宏司, 木 原 寛^{*}

(1993 年 6 月 21 日受理)

フェノールフタレインのような有機化合物の中には、構造上、複数の構造異性体で存在可能なものが多い。一方、可視・紫外吸収スペクトルは、多くの高次の情報を含んでおり、溶存構造に関する情報もその一つである。本報告では、フェノールフタレインを例に用いて、分子軌道計算を介して、スペクトルからその溶存構造を推定することを試みた。個々の化学種の成分スペクトルは、複数の化学種の寄与が重なったスペクトルから化学因子分析法を用いて抽出した。これらの情報分離の方法を組み合わせることにより、特定の溶液内に存在する構造異性体を特定化することができた。推定された構造異性体から、逐次酸解離定数の特異な変化や反応経路が説明できた。

1 緒 言

近年、分析化学の目的として、微量成分の定量限界を下げる研究の他に、それら成分の構造など高次の情報を得ようとする試みがなされている^{1)~3)}。本報告は、Fig. 1 に示したフェノールフタレインの可視・紫外吸収スペクトルのもつ高次情報を解析して、特定の pH の水溶液中に存在するフェノールフタレインの主要構造異性体を特定化しようとするものである。Fig. 1 では、pH 7 から 13 の範囲でスペクトルが変化し、pH 10.5 付近で可視部の吸収が観測された。この図より、少なくとも 3 種類の酸解離段階の異なった平衡化学種の存在が予測できる。一方、有機化学的な考察から、Fig. 2 に示したように、フェノールフタレインは A で表される中性分子 H_2PP から、pH の上昇と共に、 HPP^- 、 PP^{2-} 、 $PP(OH)^{3-}$ のように変化することが予測される。電子論によれば、pH 11 付近で存在する有色の化学種は、電子の非局在化された構造 D の二価陰イオン PP^{2-} であると推論される。そこで、Fig. 1 に現れる三つの化学種を、 H_2PP 、 PP^{2-} 、 $PP(OH)^{3-}$ と考え、 HPP^- の存在を無視することが多い⁴⁾⁵⁾。一方、 HPP^- は BY の形で存在すると記述している成書もある⁶⁾。

従来の方法論では、Fig. 1 のスペクトルから、これ以上の情報を得るのは困難であると思われた。しかし、 HPP^- は存在しないのか？ HPP^- や PP^{2-} は、Fig. 2

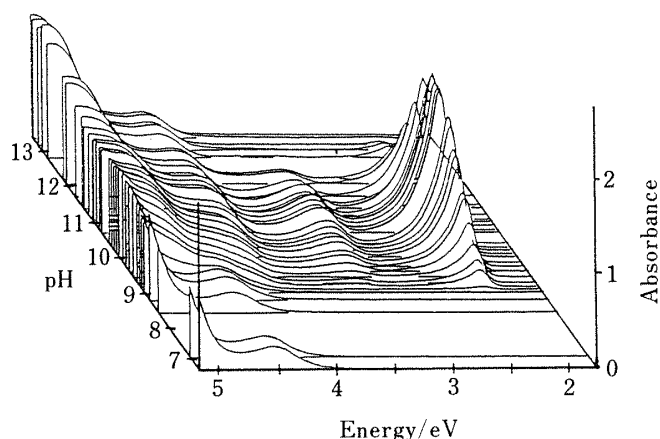


Fig. 1 Dependence of the UV/V absorption spectra on the pH value of the solutions

に示したように、複数の構造異性体で存在する可能性があるが、どれが優先的な構造なのか？ などの問題点が残されている。実際、これらの疑問を解決するために、構造異性体を特定化しようという試みが最近報告されている⁷⁾⁸⁾。

著者らは、物質の構造は、その分子内の電子のエネルギーレベルなど電子状態に影響を与え、又、電子レベル間の遷移から可視・紫外吸収スペクトルが実現されるので、溶存化学種の溶存構造と可視・紫外吸収スペクトルとを分子軌道計算を介して関係づけることが可能であることを報告してきた¹⁾²⁾。著者らは、又、Fig. 1 のよう

* 兵庫教育大学: 673-14 兵庫県加東郡社町下久米 942-1

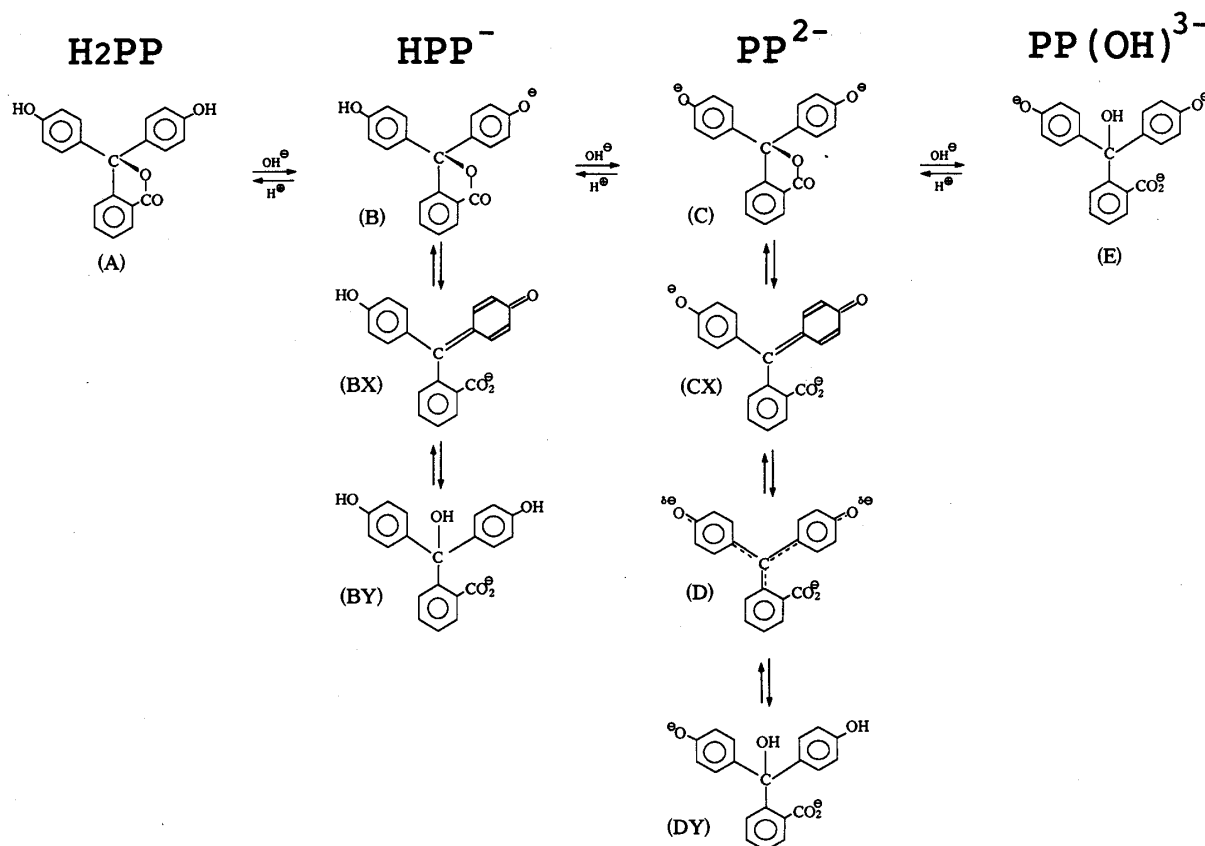


Fig. 2 Possible dissociation equilibria and tautomer equilibria of phenolphthalein

な複数の化学種の寄与が重なりあったスペクトルから、平衡に関連する個々の化学種の純粋な成分スペクトルを抽出するために、化学因子分析法という方法を確立し、報告してきた^{2)9)~12)}。この情報分離のための化学因子分析法を、分子軌道計算と組み合わせることにより、多様な構造異性体の中から、水溶液中での優先構造が推定可能なことが分かったので、フェノールフタレインを例に報告する。

2 実験

$5.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のフェノールフタレイン溶液の pH を 33 種類、塩酸と水酸化カリウムを用いて調整した。調整後、1 日放置後、678 nm (1.77 eV) から 232 nm (5.17 eV) の波長範囲で可視・紫外吸収スペクトルを測定した。この波長範囲は、pH 調整剤による吸収がない領域である。測定に用いた分光器は島津ダブルビーム型分光光度計 UV-210 である。pH は、スペクトル測定直後に堀場 M-8L を用いて測定した。以下の数値解析に用いたスペクトルの波長方向のサンプル数は 150 点である。因子分析法の解析には、NEC PC-9801 を用

い、分子軌道法の計算には、IBM 9377-90 と SONY NWS-3860 ワークステーションを用いた。

3 結果及び考察

3・1 化学因子分析法による酸解離平衡化学種の成分スペクトルの抽出

従来の可視・紫外吸収スペクトルによる吸光光度分析では、特定の波長の吸光度のみを使用してきた。しかし、可視・紫外吸収スペクトルは、スペクトル全体として、より高次の情報を与えてくれる。そこで、まず、個々の成分化学種の純粋な成分スペクトルを抽出しなければならない。そのために化学因子分析法が有効な方法である⁹⁾¹²⁾。

Fig. 1 のスペクトルの変化は、pH を変化させて得られた変化であり、フェノールフタレインの酸解離の程度の違いを反映している。このことは、Fig. 1 のスペクトルの解析から 3 段階の酸解離に伴う変化は得られるが、各々の酸解離段階で複数存在する構造異性体間の平衡に関する情報は得られない。そこで、以下の解析で言う成分スペクトルとは、各酸解離段階における構造異性

体間の寄与を平均化したものである。しかし、この平均化された成分スペクトルから、Fig. 2 の構造異性体の中で、どれが溶液内に優先的に存在するかが推定できる。

因子分析法では、実験から得られた 33 個のスペクトルを再現するのに、独立したスペクトルが幾つ必要かを検討する。吸光度は、一般に、Lambert-Beer の法則に従い、

$$d_{ij} = \sum_k r_{i,k} c_{k,j} \quad (1)$$

のように表現される。ここで、波長 i で測定した試料 j の吸光度 d_{ij} は、その試料中に含まれる成分 k の波長 i でのモル吸光係数 $r_{i,k}$ に、その濃度 $c_{k,j}$ を乗じ、成分ごとに足し合わせたものに等しい。式(1)は、行列を用いて次のように記述される。

$$\mathbf{D} = \mathbf{RC} \quad (2)$$

ここで、波長の測定点が r 個、試料溶液の数が c 個であれば、データ行列 $\mathbf{D}$ は r 行 c 列になる。一方、その試料溶液中に独立な成分化学種が n 個含まれているとすると、式(2)の右辺の行列 $\mathbf{R}$ は r 行 n 列になり、各々の純成分の成分スペクトルを列にもつスペクトル行列である。又、行列 $\mathbf{C}$ は、試料溶液中の各成分の濃度を要素とする n 行 c 列の行列で、成分行列と呼ばれる。

今、測定された吸収スペクトルに寄与する独立な成分数を推定しなければならないが、そのためには、

$$\mathbf{Z} = \mathbf{D}\mathbf{D}^T \quad (3)$$

で、定義される共分散行列を計算し、これに、固有値計算法の一つであるヤコビ法を適用する。この結果、固有値行列と固有ベクトル行列が得られる。ここで、値の大きな固有値に対応する固有ベクトルを取り出し、行ベクトルとして並べると、仮の成分行列 $\mathbf{C}$ が得られ、又、固有ベクトルの性質から次の関係により、

$$\mathbf{R} = \mathbf{D}'\mathbf{C} \quad (4)$$

共役な仮のスペクトル行列 $\mathbf{R}$ が得られる。

このとき、用いた固有ベクトルの数が成分数(因子数)になる。十分な数の成分数を選べば、式(2)の関係を満たすはずである。今の場合、3 成分とすると、式(2)の計算で再現されるスペクトルは、Fig. 3 の左側に破線で示したスペクトルになる。実線で示した実測のスペクトルと比べると、pH 9 から 10 付近で系統的なずれを与え、この付近に独立した別の化学種の存在を示している。そこで、4 成分として取り扱えば、Fig. 3 の右側に示したように、実線のスペクトルと破線のスペク

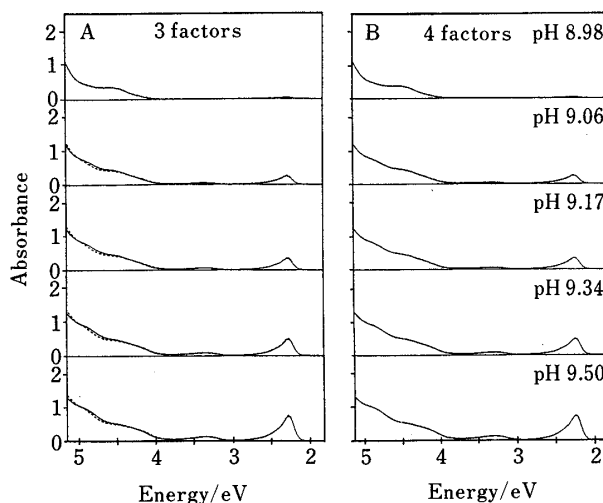


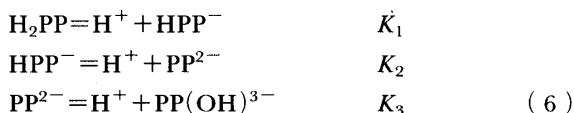
Fig. 3 Comparisons of the observed UV/V spectra (solid lines) and the reproduced ones from a factor analysis (broken lines) with three factors (A) as well as those with four factors (B)

トルは完全に一致し、左図で見られた系統誤差が完全に消えた。このことは、フェノールフタレインの酸解離反応には、 HPP^- が関与し、四つの酸解離平衡化学種 $\{\text{H}_2\text{PP}, \text{HPP}^-, \text{PP}^{2-}, \text{PP}(\text{OH})^{3-}\}$ が存在していることを示唆している。

ただ、この段階で得られた行列 $\mathbf{C}$ や行列 $\mathbf{R}$ は、真の成分行列やスペクトル行列ではない。そこで、式(2)の右辺に、 $\mathbf{T}$ という正方行列とその逆行列 $\mathbf{T}^{-1}$ を挿入する。

$$\begin{aligned} \mathbf{D} = \mathbf{RC} &= (\mathbf{RT}^{-1})(\mathbf{TC}) \\ &= \mathbf{R}'\mathbf{C}' \end{aligned} \quad (5)$$

行列 $\mathbf{T}$ は回転行列と呼ばれ、正しい成分行列 $\mathbf{C}'$ やスペクトル行列 $\mathbf{R}'$ を与えるよう選ばなければならない¹²⁾。今、取り扱っているフェノールフタレインの場合、次のような平衡関係がある。



このとき、これらの酸解離定数 K_1, K_2, K_3 と、フェノールフタレインの全濃度 C_P を用いて、

$$\begin{aligned} Q &= C_P / ([\text{H}]^3 + K_1[\text{H}]^2 + K_1K_2[\text{H}] + K_1K_2K_3) \\ [\text{H}_2\text{PP}] &= [\text{H}]^3 Q \\ [\text{HPP}^-] &= K_1[\text{H}]^2 Q \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{PP}^{2-}] &= K_1 K_2 [\text{H}] Q \\ [\text{PP}(\text{OH})^{3-}] &= K_1 K_2 K_3 Q \end{aligned} \quad (7)$$

となる。今、酸解離定数の値の組を Fig. 1 のスペクトルの変化の激しい pH から、 $pK=pH$ として見積もると、上式(7)から、各々の pH での各平衡化学種の濃度が計算でき、成分行列 $\mathbf{C}'$ が得られる。このとき、

$$\mathbf{C}' = \mathbf{TC} \quad (8)$$

の関係を最適化するような回転行列 $\mathbf{T}$ は

$$\mathbf{T} = \mathbf{C}'^{-1} \mathbf{C} (\mathbf{C}' \mathbf{C})^{-1} \quad (9)$$

より得られるが、この回転行列 $\mathbf{T}$ は、式(8)を満たす最小自乗解になっており、式(7)で用いた平衡定数の値が正しくない場合には、式(8)の等号関係は成立しない。そこで、式(8)の両辺の要素の差の平方和について、評価関数

$$\text{LSM} = \sqrt{\sum_i \sum_j (\mathbf{C}'_{ij} - (\mathbf{TC})_{ij})^2 / (cn)} \quad (10)$$

を導入し、平衡定数の組み合わせの最適化を行う。

一方、成分行列の回転行列 $\mathbf{T}$ の逆行列がスペクトル行列の回転行列になるので、上で得られた成分行列 $\mathbf{C}'$ に共役なスペクトル行列 $\mathbf{R}'$ は、次のようになる。

$$\mathbf{R}' = \mathbf{RT}^{-1} \quad (11)$$

以上の結果から、三つの酸解離定数 ($pK_1=10.1$, $pK_2=9.3$, $pK_3=11.9$) と、4 成分の化学種の存在する pH 領域 (Fig. 4)、及びこれらの成分の純粋な成分スペクトルが得られた。Fig. 4 から、 HPP^- に相当する化学種は、最大でも 20% しか存在しないことが分かる。Fig. 5 から Fig. 8 の最上段に、化学因子分析法から得られた各々の成分スペクトルを示した。

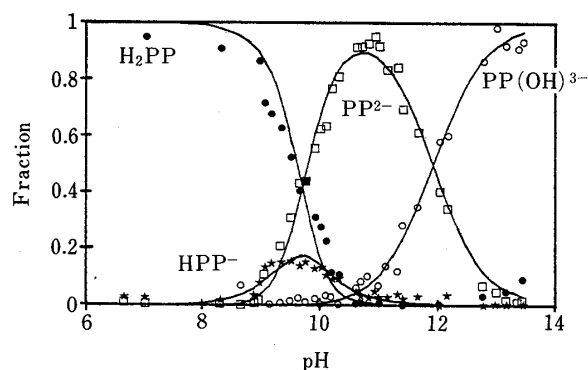


Fig. 4 Fractions of each component species in different pH solutions

3・2 分子軌道法を用いた溶存構造の推定

分子軌道計算法には多くの方法があるが、著者らが目的とする有機分子の光吸収などの計算には半経験的分子軌道法が適している。その一つ MNDO 法は、生成熱の計算に優れており、この方法を用いて分子を構成する原子の座標の最適値が求められる¹³⁾。一方、CNDO/S 法では、励起エネルギーの計算に優れているので、スペクトルの評価に適している¹⁴⁾。

フェノールフタレインの場合、各々の酸解離段階で存在する化学種には、Fig. 2 に示されるような複数の構造異性体が存在し得る。例えば、 HPP^- の場合、B, BX, BY で表される三つの構造異性体が考えられる。これらの構造異性体の中で、特定の構造異性体が、優先的に存在する可能性があるのを、それを次のような方法で検討した。

HPP^- の場合、この B, BX, BY のそれぞれについて、構造座標データを入力し、MNDO 法により、基本的な結合様式を保持したままで、原子座標の最適化を行った。これには、プログラムパッケージ MOPAC¹⁵⁾ の PM3¹⁶⁾ 法を用いた。次に配置間相互作用を考慮した CNDO/S 法を用いて、基底状態と遷移状態間のエネルギー差である遷移エネルギーと、遷移確率の計算を行った。ここで、遷移確率はモル吸光係数に比例する¹⁷⁾。そこで、計算された遷移エネルギーと、遷移確率から、その分子の光吸収の線スペクトルが得られたことになる。

一方、溶液中の分子では、振動や回転の影響で、光吸収スペクトルは線スペクトルとはならず、ブロードなバンドとなる。その場合、各々のピークは、次のようなガウス・ローレンツ積関数でうまく近似することができるので、

$$Y(x) = \frac{h \exp\{-(\ln 2)(x-x_0)^2/e_G^2\}}{1+(x-x_0)^2/e_L^2} \quad (12)$$

化学因子分析法で得られた成分スペクトルを波形分離し、それぞれのピークの半値幅パラメーター (e_G, e_L) を求めておいた。この半値幅パラメーターの平均値を用いて、分子軌道法で得られた線スペクトルを肉付けした結果が Fig. 5 ~ Fig. 8 の 2 段目以下のスペクトルである。

3・3 フェノールフタレインの主要構造異性体

最も酸性側で存在する H_2PP の場合、Fig. 2 の構造 A 以外に構造異性体は考えられないが、実際、計算結果も、Fig. 5 の第 2 段目に示したように、この構造 A

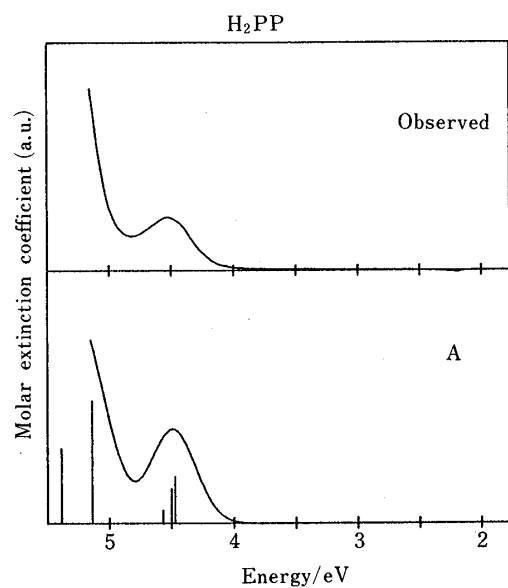


Fig. 5 Comparison of the pure component spectrum (upper panel) and the reproduced one by an MO calculation assuming tautomer structure A for H_2PP species

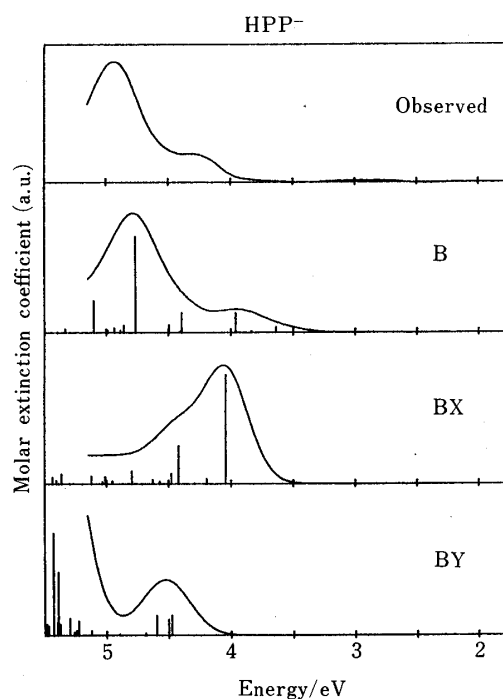


Fig. 6 Comparison of the pure component spectrum (upper panel) and the reproduced ones by MO calculations assuming tautomer structures B, BX and BY for HPP^- species

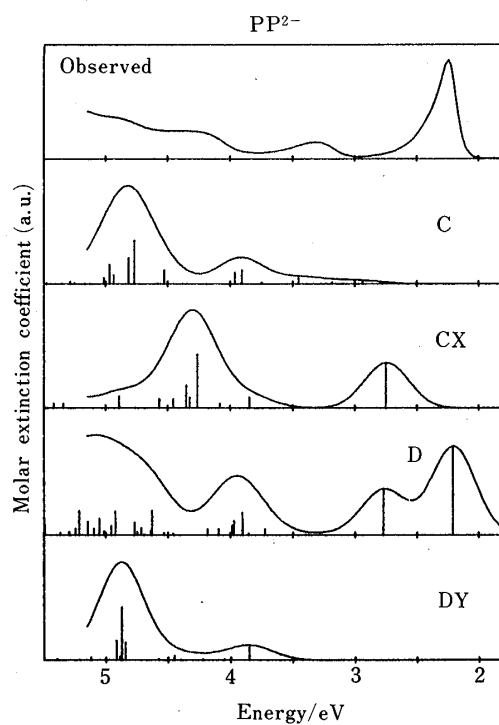


Fig. 7 Comparison of the pure component spectrum (upper panel) and the reproduced ones by MO calculations assuming tautomer structures C, CX, D, and DY for PP^{2-} species

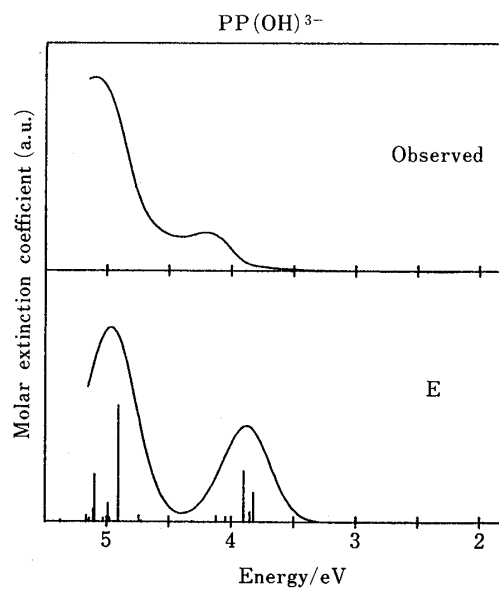


Fig. 8 Comparison of the pure component spectrum (upper panel) and the reproduced one by an MO calculation assuming tautomer structure E for $PP(OH)^{3-}$ species

のときに、分子軌道計算から再現されたスペクトルが、因子分析法から得た成分スペクトルによく一致し、

H_2PP は構造 A を取っていることが結論された。

平衡化学種 HPP^- の場合には、Fig. 2 の構造 B, BX,

BY が考えられるが、それぞれの場合のスペクトルの再現結果は、Fig. 6 の第 2, 第 3, 第 4 段目のようになった。明らかに、B の構造のとき、因子分析法から得た成分スペクトルに最も類似し、化学種 HPP^- は、優先的に B の構造をとっていることが分かった。

PP^{2-} の場合には、Fig. 2 の構造 C, CX, D, DY が考えられるが、構造異性体 D の場合に、成分スペクトルに最もよく類似した。ここで、構造 CX では電子の非局在化が制限されているのに対し、構造 D では電子の非局在化が許されている。すなわち、構造 D では、二つのベンゼン環についた酸素は、全く等価であるが、CX では等価でない。 PP^{2-} の場合に、構造 D が妥当であるという結論は、この D という構造が電子の非局在化が最も進んだ形なので、水溶液中でも安定に存在し得ることを示している。 PP^{2-} は、構造 CX と、CX の左右対称な構造間で相互に共鳴しているのではなく、全く電子が等価に分布した構造 D そのもので存在していることが分かる。このイオンは有色で共鳴ラマン効果を示し、そのラマンスペクトルが測定されているが⁸⁾、キノイド構造の $\text{C}=\text{O}$ に相当するラマンシフトは観察されておらず、構造 CX の共鳴構造で存在するのではないという著者らの結論に合致している。

$\text{PP}(\text{OH})^{3-}$ の場合には、 H_2PP の場合と同様、一つの可能な構造しかないが、その構造 E で、分子軌道計

算の結果は、成分スペクトルをよく再現した。

3・4 溶存構造と平衡反応経路とのかかわり

平衡化学種の優先的な構造異性体の構造と、酸解離反応の関係を図示したのが、Fig. 9 である。優先的な構造異性体から考えると、ラクトン環が、 H_2PP , HPP^- では切れておらず、 PP^{2-} で初めて切れている。しかし、本来、ラクトン環は、 HPP^- の B の構造のとき、切れやすくなる。このことからすると、 HPP^- の場合、構造異性体 B は、それからラクトン環を外した BX と異性体間平衡にあることになる。しかし、BX になると、もうひとつのフェノール基が H^+ を外した PP^{2-} の CX 及び、電子の非局在化が進んだ D が非常に安定であり、速やかに、 $\text{BX} \rightarrow \text{CX} \rightarrow \text{D}$ となることが予想される。そのために、 HPP^- は、全体として、プロトンを外して PP^{2-} になりやすく、結果的に HPP^- の存在領域は小さくなると理解できる。

このことは、酸解離定数の逐次定数の変化をよく説明する。逐次酸解離定数は、 $\text{p}K_1=10.1$, $\text{p}K_2=9.3$ のように変化する。 $\text{H}_2\text{PP} \rightarrow \text{HPP}^- \rightarrow \text{PP}^{2-}$ の変化は、フェノール基の H^+ が外れる反応であるが、第 1 のプロトンが外れると、分子全体が -1 だけ負電荷を増加するので、この電子が第 2 のプロトンの解離を抑制すると考えるのが普通である。実際、多段階解離する有機酸では、

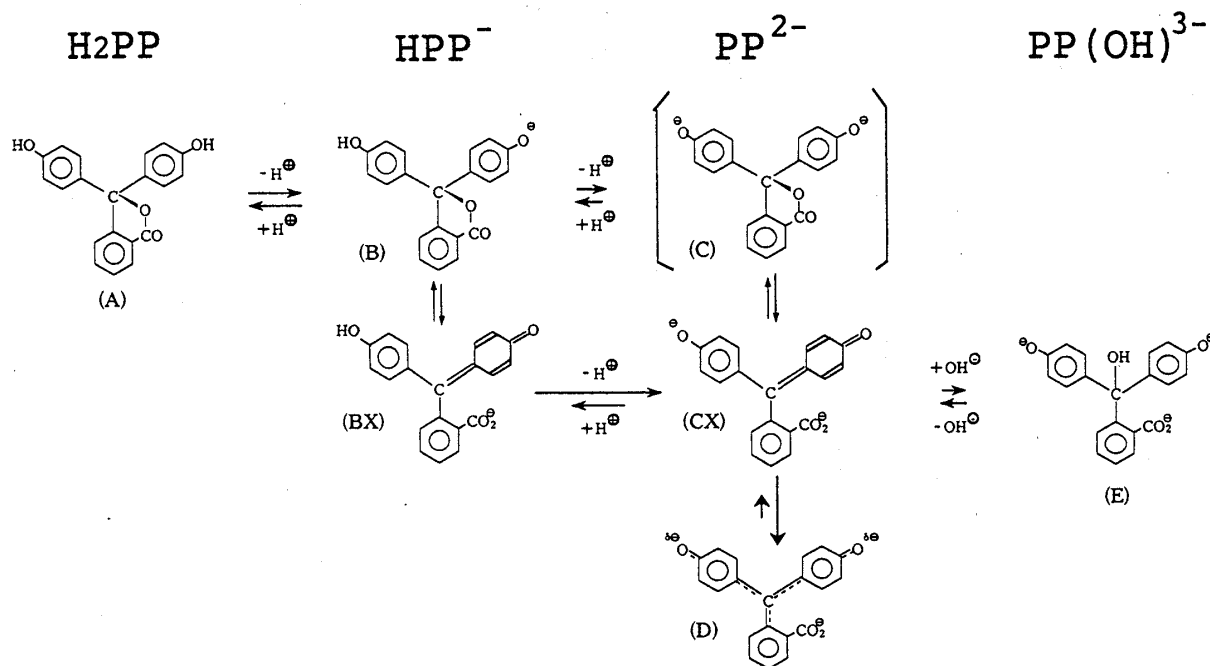


Fig. 9 Illustration of the preferential tautomers for each dissociation stages of phenolphthalein, and the estimated reaction paths among the species

通常 ($pK_1 < pK_2$) である。その例は, コハク酸の ($4.207 < 5.635$), クエン酸の ($3.128 < 4.761$), フタル酸の ($2.950 < 5.408$) などに見ることができる¹⁸⁾。フェノールフタレインの場合, 明らかに, 第 1 段の酸解離によって, 構造が $A \rightarrow B \rightarrow BX \rightarrow CX \rightarrow D$ と進む経路が開き, 第 2 段の酸解離が進みやすくなって, 特異的に $pK_1 > pK_2$ となったものである。

Day と Underwood によれば⁶⁾, HPP^- は構造 BY であると記述されているが, 本研究の結果は B の構造となった。構造 B を經由して, 構造 BY になるとすると, それは, 構造 BY がより安定であることを意味し, 第 2 段の酸解離が抑制されるはずであり, $pK_1 < pK_2$ となるべきである。上記の酸解離定数の違いは, B の構造を採用したときにのみ, よく理解できる。

一方, PP^{2-} から $PP(OH)^{3-}$ へ向う場合, 構造 D の中心炭素がほぼ sp^2 混成の平面構造なのに, 構造 E の中心炭素は sp^3 混成の四面体構造であり, 大きな構造変化と高い遷移活性化状態が予想できる。又, この反応は, イオン CX と OH^- イオンが結合する S_N2 反応である。これらは, PP^{2-} の存在する赤い溶液の pH を更に加えて, 本来 $PP(OH)^{3-}$ の存在する pH にしても, その赤色の消失が遅いという実験事実⁵⁾を説明してくれる。

従来, 集積されてきた酸解離定数の数は多い¹⁸⁾。しかし, イオンが水溶液中で採っている溶存構造を知らずして, 酸解離定数の値の構造化学的あるいは, 反応化学的な解釈はできない。多くの有機化合物が可視・紫外波長領域に吸収を持つので, ここで用いた方法が, それら化合物に適用可能である。

有機化合物の光吸収は, $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移や $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく。今回の場合, 溶媒和の水の影響を考えに入れないで, 十分に個々の成分スペクトルを再現できた。しかし, これは, フェノールフタレインの光吸収に関与している分子軌道に, 溶媒である水分子を構成する原子軌道関数の寄与が小さいからである。溶媒と強く相互作用している分子軌道が関与した遷移では, 溶媒の水まで含めた分子構造を考えなければならない。今後, これらの

点についても検討する予定である。

(1993 年 6 月, 第 54 回分析化学)
(討論会において一部発表)

文 献

- 1) T. Ozeki, H. Adachi, S. Ikeda: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 713 (1991).
- 2) T. Ozeki, H. Morikawa, H. Kihara: "Computer Aided Innovation of New Materials II", Edited by M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka, R. Yamamoto, p. 925 (1993), (Elsevier Science Publishers, North Holland).
- 3) J. Kawai, K. Maeda, I. Higashi, M. Takami, Y. Hayashi, M. Uda: *Phys. Rev. B*, **42**, 5693 (1990).
- 4) D. C. Harris: "Quantitative chemical analysis", 2nd Ed., p. 237, (1987), (W. H. Freeman and Co., New York).
- 5) L. Nicholson: *J. Chem. Educ.*, **66**, 725 (1989).
- 6) 岩崎岩次, 鳥居泰男, 康 智三: "定量分析化学", p. 82 (1975), (倍風館); {R. A. Day, A. L. Underwood: "Quantitative analysis", (1967), (Prentice-Hall, Inc., New Jersey)}.
- 7) N. O. Mchedlov-Petrosyan: *Zh. Anal. Khim.*, **41**, 1771 (1986).
- 8) S. Chattopadhyay, G. S. Kastha, S. K. Nandy, S. K. Brahma: *J. Raman Spectrosc.*, **20**, 651 (1989).
- 9) D. E. Irish, T. Ozeki: "Analytical Raman Spectroscopy, Chap. 4, Raman Spectroscopy of Inorganic Species in Solution", Edited by J. G. Grasselli, B. J. Bulkin, p. 59 (1991), (John Wiley & Sons, New York).
- 10) T. Ozeki, H. Kihara, S. Hikime, S. Ikeda: *Anal. Sci.*, **3**, 285 (1987).
- 11) T. Ozeki, H. Kihara, S. Ikeda: *Anal. Chem.*, **60**, 2055 (1988).
- 12) 尾関 徹: ぶんせき, **1991**, 252.
- 13) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
- 14) H. Baumann: *QCPE Bull.*, **11**, 333 (1977); Revised for IBM 9377-90 and partly modified by the present authors.
- 15) J. J. P. Stewart: *QCPE Bull.*, **10**, 86 (1990).
- 16) J. J. P. Stewart: *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 17) 日本化学会編: "新実験化学講座 4 基礎技術 3 光 II", p. 351 (1979), (丸善).
- 18) J. A. Dean: "Lange's Handbook of Chemistry", 13th Ed., Table 5~8 (1985), (McGraw Hill, New York).



Estimation of the preferential tautomer structure of the phenolphthalein in solution by a chemometrical analysis of its UV/visible absorption spectra. Toru OZEKI, Hiroshi MORIKAWA and Hiroshi KIHARA (Hyogo University of Teacher Education, Yashiro-cho, Kato-gun, Hyogo 673-14)

Chemical species such as phenolphthalein have several tautomeric equilibria as well as several dissociation equilibria. The dissolved structure, especially the preferential tautomer structure, is difficult to determine, since there has been no proper method for such organic species at low concentration. The UV/V absorption spectra are based on the electronic transition between molecular orbitals which reflect the structure of the species. Recent progress in computer sciences, chemometrics and quantum chemistry, however, has made it possible to use high-order information contained in the spectrum. By using the UV/V spectra, the major tautomer structures of the phenolphthalein in each dissociation step were estimated from a comparison of the spectra reproduced from molecular orbital calculations with the pure component spectra obtained by a factor analysis. This estimation helps us to interpret the reactions occurring in the solution, as well as the chemical meanings of the dissociation constants.

(Received June 21, 1993)

Keyword phrases

factor analysis with equilibrium constraints; molecular orbital calculation; ultraviolet/visible absorption spectra; phenolphthalein; tautomeric equilibria.
