

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА КОНСТАНТИТЕ НА ДИСОЦИЈАЦИЈА НА ИНДОЛ И 3-АЦЕТИЛИНДОЛ ВО ФОСФОРНА КИСЕЛИНА И ХЛОРОВОДОРОДНА КИСЕЛИНА

Б. С. Андоновски, Б. Т. Богданов, Г. М. Стојковиќ

*Институти за хемија, Универзитетот "Св. Кирил и Методиј", Скопје,  
Република Македонија*

**Апстракт:** Во УВ спектрите на индолите во различни растворувачи (сулфурна, перхлорна, фосфорна и хлороводородна киселина), во широка концентрациона област, има промени на  ${}^1B_u$ ,  ${}^1B_g$ ,  ${}^1L_u$  и  ${}^1L_g$  лентите со отсуство на повеќе изобестички точки. Промените во спектрите се резултат на одвивањето на реакцијата на протонирање, ефектот на растворувачот и експерименталните грешки. Во оваа работа се презентирани резултатите што ги добивме со примена на карактеристичната вектор анализа од спектрите на индол и 3-ацетилиндол добиени во растворувач фосфорна и хлороводородна киселина поодделно. За супстанциите што беа истражувани се добија вредностите за првиот карактеристичен вектор во двата растворувача од 90-98% и за збирот на првот и вториот карактеристичен вектор 98%. Овие вредности покажуваат дека определените константи на дисоцијација со користење на експерименталните ултравиолетови спектри се добри. Константите на дисоцијација се добиени со примена на методот на Hammett-овата киселинска функција и со методот на зголемена киселост.

**Клучни зборови:** индол, 3-ацетилиндол, УВ-спектри, константи на дисоцијација

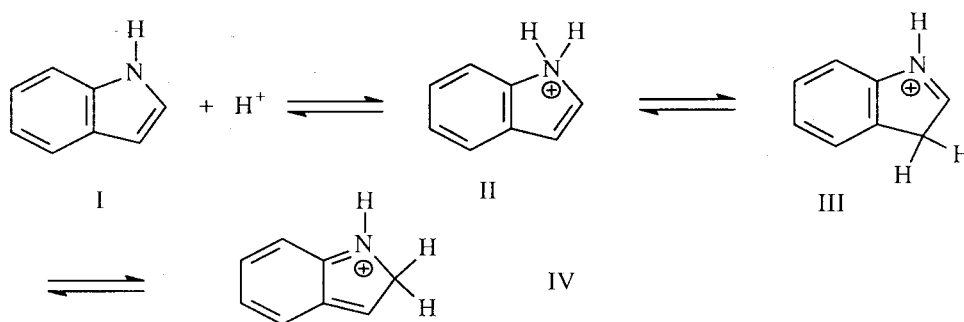
## 1. Вовед

Квантитативното определување на индолот или дериватите со примена на спектрофотометриските методи често пати се одвива во присуство на минерални киселини. Оттука, се јавува потреба за познавање на улогата на минералните киселини во овие случаи. Презентирани се испитувања за хемиските реакции на индол, IААН, IРАН, IВАН во перхлорна [1] и во сулфурна киселина [2]; 3-метилендол, D-триптофан, 3-ацетилиндол и индолил-2-карбонска во перхлорна [3] и сулфурна киселина [4]. Определени се  $pK_a$  вредностите за индол, триптофан, триптамин, грамин и индолил-3-оцетна киселина [5, 6], како и за индолил-3-етанол, индолил-3-бутерна киселина и 5-хидрокси-индолил-3-оцетна киселина во смеси на вода со сулфурна и перхлорна киселина, и во олеум [7, 8].

Во овој труд ќе бидат презентирани добиените резултати за индолот и за 3-ацетил индолот во други минерални киселини ( $H_3PO_4$  и  $HCl$ ).

## 2. Цел на работа

УВ спектрите на индолот и 3-ацетилиндолот се снимени одделно во раствори на минерални киселини ( $H_3PO_4$  и  $HCl$ ), со намера од нив да се дознае при кои концентрации започнуваат и завршуваат аналогните реакции на протонирање. Се поставува и прашањето кои реакции се одвиваат:



Се смета дека при  $pH < 0,5$  започнува формирање на јонот II. Направени се обиди да се утврди постоење на истиот јон во HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, одделно. Определувањето на константите на дисоцијација ( $pK_a$ ) за формираните јони во реакција на монопротонирање помагаат за разбирањето на некои нови или веќе воведени спектрофотометриски методи за квантитативно определување на индолот и неговите деривати, а во некои случаи и за нивно користење како реагенси за определување на други супстанции.

### 3. Експериментален дел

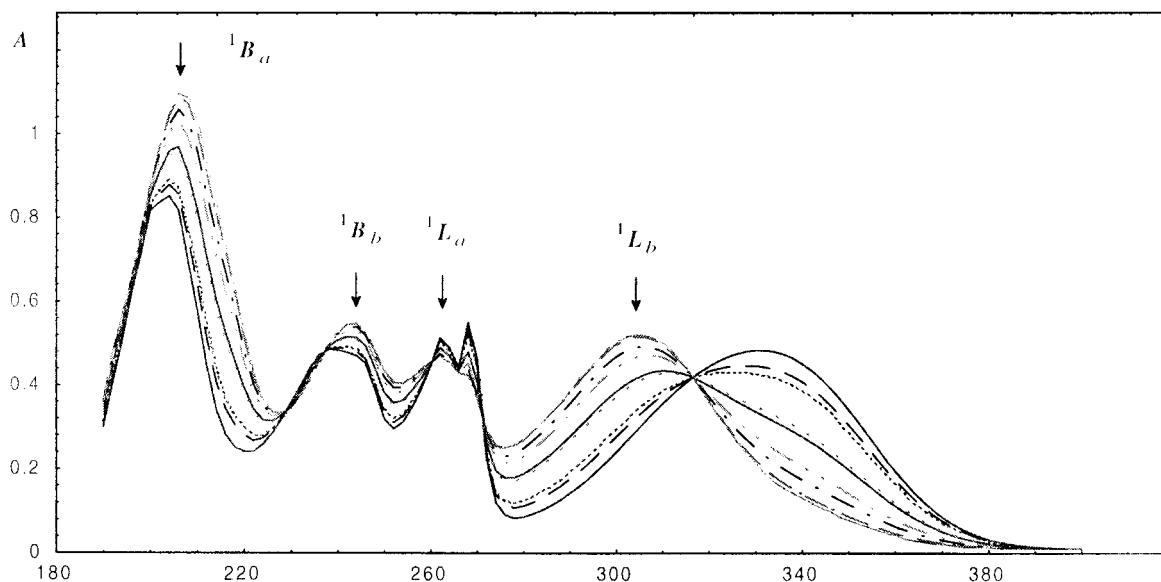
Стандардни раствори од индол и 3-ацетилиндол (производство на СHEMAPOЛ) се подготвени во 95% етанол. Кон константен волумен од раствори на H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, со концентрации од 1,0 до 11,5 mol dm<sup>-3</sup>, односно HCl, со концентрации од 1,0 до 8,0 mol dm<sup>-3</sup>, се додавани одделно раствори од индол и од 3-ацетилиндол. УВ спектри на серија од вакви раствори се снимани на HEWLETT PACKARD DIODE ARRAY SPECTROPHOTOMETER 8452A во спектрална област од 190 до 400nm.

### 4. Резултати и дискусија

Во УВ спектрите на индол (I) снимени во раствори од H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> со концентрации 5,5; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,5; 10,5; 11,0 и 11,5 mol dm<sup>-3</sup>, изразити промени во брановата должина и интензитетот на <sup>1</sup>B<sub>a</sub>, <sup>1</sup>B<sub>b</sub>, <sup>1</sup>L<sub>a</sub> и <sup>1</sup>L<sub>b</sub> се забележени при концентрации на H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> над 5,5 mol dm<sup>-3</sup>. Со користење на карактеристичната вектор анализа - CVA [9, 10] добиени се вредности за  $\lambda_{iso}$  на 235,5; 236,5 и 288 nm, кои се во согласност со оние добиени во HClO<sub>4</sub> (234, 244 и 289 nm) или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (239 и 288 nm). CVA на УВ спектрите е вршена со цел да се отстрани ефектот на растворувачот на лентите кои потекнуваат од I и IH<sup>+</sup>. Лентата <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, како резултат на HOMO-LUMO премин се јавува на различни бранови должини, во зависност од концентрација на минералните киселини. CVA е применета за определување на големините на првото и второто карактеристично решение, со цел да се види колкава е неконстантноста на  $\epsilon(I)$  и  $\epsilon(IH)$  (vertical shift), како и таканареченото хоризонтално поместување на максимумот (lateral shift), што во спектарот се манифестира со отсуство на изобестички точки. Добиените вредности со CVA за спектрите на индол во H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (97,46 % и 98,80 %) укажуваат на занемарлив солватационен ефект. Со примена на CVA на УВ спектрите на индол снимени во HCl се добива вредноста за  $\lambda_{iso}$  на 292 nm, што е во согласност со оние добиени во перхлорна или сулфурна киселина. Оттука произлегува дека и во овој случај

индолот се протонира на ист јаглероден атом (3C) од молекуларната структура на индолот. Добиените вредности со CVA за спектрите на индол во HCl (91,60 % и 94,85 %) укажуваат на занемарлив солватационен ефект.

УВ спектрите на 3-ацетилиндол (3-AI) се снимени во раствори од  $H_3PO_4$  со концентрации 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 и 10,0 mol dm<sup>-3</sup>. Во овој случај промени на <sup>1</sup>B<sub>a</sub>, <sup>1</sup>B<sub>b</sub>, <sup>1</sup>L<sub>a</sub> и <sup>1</sup>L<sub>b</sub> лентите се забележуваат при концентрација на  $H_3PO_4$  над 4,5 mol dm<sup>-3</sup>. Со примена на CVA на десет експериментални спектри се добиени  $\lambda_{iso}$  на 229, 237, 261, 271 и 316 nm.



Сл. 1. Реконструирани спектри на 3-ацетилиндол во фосфорна киселина

Појавата на изобестичките точки добиени од УВ спектрите на 3-AI, кои се блиски на оние добиени во сулфурна киселина (226, 242, 261, 271 и 316 nm), укажува на аналогна реакција на 3-AI, како со фосфорната, така и со сулфурната киселина. Непостоењето на изобестичка точка на приближно 200 nm е веројатно резултат на високата апсорпција на  $H_3PO_4$ , која не може доволно добро да се компензира со слепата проба. Недостатокот на максимуми на 280 nm во спектарот на 3-AIH<sup>+</sup> во однос на максимумот кај IH<sup>+</sup> јонот укажува дека се одвива протонирање на 3-AI на O-атом во молекулската структура на 3-AI. Во добиените УВ спектри за 3-AI во раствори од HCl со концентрации од 1,0 до 8,0 mol dm<sup>-3</sup> се забележени аналогни промени како што се забележени и кај  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ . Со примена на CVA се добиени  $\lambda_{iso}$  на 241, 258, 272 и 315 nm. И во овој случај произлегува дека се одвива аналогна реакција на протонирање како онаа добиена кај HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Во табелата се дадени вредности за  $pK_a$  добиени со NAFM и EAM. Согласноњето на добиените  $pK_a$  е релативно добро и во однос на оние добисни во HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Разлики има во однос на добиените вредности за  $m^*$  во зависност од применетиот растворувач ( $m^*$  укажува на местото на протонирање кај различни соединенија снимени во ист растворувач, а исто така и на можниот солватационен ефект). Разликите во  $m^*$  вредностите за 3-AIH<sup>+</sup> укажуваат на

поместување на позитивниот полнеж од О-атом (кога растворувач е HClO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) кон С-атом (во H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или HCl). Поголемо отстапување за  $m^*$  за H<sup>+</sup> јонот укажува на поместување на позитивниот полнеж во присуство на HCl кон азотниот атом.

Јони	Растворувач	-pK <sub>a</sub> (H <sub>0</sub> )	-pK <sub>a</sub> (X)	$m^*$
H <sup>+</sup>	HClO <sub>4</sub>	2,6 ± 0,2	3,0	1,1
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,8 ± 0,2	2,2	0,8
	HCl	3,0 ± 0,2	2,1	0,4
3-AIH <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,5 ± 0,2	3,1	1,1
	HClO <sub>4</sub>	1,8 ± 0,1	1,2	0,6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,7 ± 0,2	1,3	0,8
	HCl	1,3 ± 0,1	1,5	1,3
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5 ± 0,1	1,3	0,9

## 5. Литература

1. B. Andonovski, I. Spirevska, A. Nikolovski, *Croat. Chem. Acta*, **96** (1996) 1201
2. B. Andonovski, L. Šoptrajanova, I. Spirevska, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **17** (2) (1998) 97
3. B. Andonovski, *Croat. Chem. Acta*, (in press)
4. B. Andonovski, G. Stojkovi}, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1998 (in press)
5. H. Podkovinska, G. Novotarska, B. Barcizevska, *Zesz. Nauk-Acad. Ekon. Poznann, Ser-1*, **58** (1974) 119
6. G. Novotarska, *Symp. Pap.-IUPAC Int. Symp. Chem. Nat. Prod.*, **2** (1978) 293
7. G. Novotarska, *Zesz. Nauk.-Acad. Ekon. Poznann, Ser-1*, **80** (1978) 128
8. G. Novotarska and H. Podkovinska, *Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **50** (1976) 789
9. J. L. Simonds, *J. Opt. Soc. Am.*, **53** (1963) 968
10. J. T. Edward, S. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4229

**Abstract:** In UV spectra of indoles in different solvents (sulphuric, perchloric, phosphoric and hydrochloric acid) across the whole concentration range, there are changes at <sup>1</sup>B<sub>a</sub>, <sup>1</sup>B<sub>b</sub>, <sup>1</sup>L<sub>a</sub> and <sup>1</sup>L<sub>b</sub> bands with absence of more isobestic points. The changes in the spectra are from: reaction of protonation, solvent effect, experimental error etc. This work shows results obtained from the method of CVA (Characteristic Vector Analysis) for 3-acetylandole and indole in phosphoric and hydrochloric acid. For the substances studied the first vector always accounts for 90-98% and the sum of the first and the second characteristic vectors for 98% of the total variability. The values show good results for the dissociation constants (pK<sub>a</sub>) calculated using experimental UV spectra. Also, the dissociation constant pK<sub>a</sub>(H<sub>0</sub>), pK<sub>a</sub>(X) and  $m^*$  were obtained through the application of Hammett Acidity Function Method (HAFM) and Excess Acidity Method (EAM).