Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 9, Number 1, 1965
Printed in Republic of Korea.

8-Hydroxyquinoline 誘導體에 關한 硏究

5-Acetyl-8-Hydroxyquinoline 의 酸解離定數

全南大學校 文理科大學 化學科

李 東 炯*

(1964. 12. 4 受理)

Study of 8-Hydroxyquinoline Derivatives.

The Acid Dissociation Constants of 5-Acetyl-8-Hydroxyquinoline.

by

Dong Hyung Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Chonnam National University

(Received Dec. 4, 1964)

abstract

Acid dissociation constants of 5-acetyl-8-hydroxyquinoline have been determined by spectrophotometric and potentiometric methods at 25°C. pK_1, pK_2 values obtained by potentiometric method were 4.56, 8.20 respectively and pK_1 obtained by spectrophotometric method was 4.21. pK values were lower than those of 8-hydroxyquinoline. The lower basicity of 5-acetyl-8-hydroxyquinoline compared with 8-hydroxyquinoline was considered as the result of the electronic attraction of the acetyl group with aromatic ring.

要 約

5-Acetyl-8-hydroxyquinoline 의 酸解離定數를 25°C(μ=0.1)에서 分光光度法과 pH 滴定法에 依하여 測定하였다. 두 方法에 依하여 얻은 pK_1은 近似하게 一致하였으며 pK 값은 8-hydroxyquinoline 의 該當 pK 값보다 작다. 그것은 acetyl group 의 芳香族環에 對한 電子吸引性에 基因한 結果라고 생각된다.

1. 緖 言

8-Hydroxyquinoline 의 여러 誘導體에 關해서는 그 酸解離定數等이 測定된 바 있으나[1,2] 5-acetyl-8-hydroxyquinoline 에 關해서는 그 合成과[3] acetyl group 의 反應性[4]이 硏究되었을 뿐 酸解離定數에 關해서는 調査된바 없다. 電子吸引性인 acetyl group 이 8-hydroxyquinoline 의 5 位에 導入되면 他 電子吸引性基가 導入된 경우와 같이 그 鹽基性은 低下될 것이 豫想됨으로 著者는 酸解離定數를 測定하여 이것을 檢討하였다.

2. 試料의 合成

2.1. 5-Acetyl-8-hydroxyquinoline

Matsumura 의 方法에 準하여 다음과 같이 合成하였다. 即 2 l 의 round bottomed flask 에 8-hydroxyquinoline (43.5 gr)의 니트로벤젠(400 gr)溶液을 만든다음 鹽化아세틸(25 gr)을 加하면 黃色沈澱이 生成된다. 여기에 無水鹽化알루미늄(100 gr)을 同時에 加하고 鹽化칼슘管을 붙인다음 攪拌하여 주면 漸時後 透明한 溶液이 얻어진다. 이 溶液을 70~80°C로 維持하면서 鹽化水素가

스가 거의 發生하지 않을때까지 約 30 hrs. (文獻에는 12~24 hrs)동안 反應시켰다. 其後 反應液의 冷却을 기다려 若干의 어름조각과 10% 鹽酸 100 ml.를 加하면 니트로벤젠이 遊離된다. 이것을 水蒸氣蒸溜에 依하여 完全히 除去한後 反應液을 200 ml. 程度로 濃縮하여 一夜 放置하여두면 5-acetyl-8-hydroxyquinoline의 鹽酸鹽이 析出된다. 濾過 乾燥하여 다시 물에 溶解시킨다음 活性炭으로 脫色後 초산나트륨으로 中和하면 5-acetyl-8-hydroxyquinoline이 沈澱한다. 濾過하여 100°C 以下의 溫度에서 乾燥後 熱湯으로 再結晶시키면 白色 毛狀의 結晶이 얻어진다. m. p. 113°C(文獻値 112~112.5°C)

2.2. 5-acetyl-8-hydroxyquinoline hydrochloride

前記 5-acetyl-8-hydroxyquinoline을 濃鹽酸에 溶解시켜 暫時 加熱還流시킨다음 溶液을 若干 濃縮시켜 放置하면 淡黃色의 針狀結晶이 얻어진다. 濾過하여 알코올로 잘 洗滌한後 vaccum desiccator에서 乾燥시켰다. 그 一定量을 取하여 0.1 N水酸化나트륨으로 滴定하여 滴定値로 부터 分子量을 求하여 純度를 檢討한 結果 最小限 98.4%였다. (分子量; 實驗値 227.1, 計算値 223.7) 또는 合成試料는 230°C 附近에서 炭化하였다.

3. 酸解離定數

3.1. 裝 置

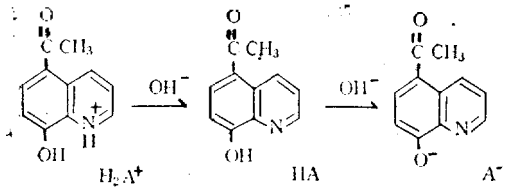
Spectrophotometer: absorption spectra는 Beckman Model DB付 automatic recorder로 記錄하였고 酸解離定數의 計算의 目的에는 Beckman Model DU를 使用하였으며 모든 경우에 1 cm quartz cell을 使用하였다.

Potentiograph: Metrohn Model E 336을 滴定에 使用하였다.

pH meter: Beckman Model G.

3.2. pH 滴定法

過鹽素酸나트륨으로 이온 強度를 約 0.1로 調節한 $2.17\times10^{-3}M$ 5-acetyl-8-hydroxyquinoline 溶液 150 ml.를 取하여 普通의 方法에 따라 N_2가스를 溶液의 內部와 上部로 通하고 25°C로 維持하면서 0.1 N水酸化나트륨을 micro buret로 少量씩 加하며 pH를 測定하였다. pH meter의 눈금은 溶液內部로의 가스의 通過와 攪拌을 中止시킨 然後에 읽었다. pH 滴定曲線은 Fig. 1과 같다. Fig. 1은 두個의 inflection을 나타내며 이것은 다음과 같은 中和反應에 該當되는 것이다.



pH 滴定値로부터 K_1, K_2의 計算은 다음의 式[1]에 依하였다.

$$K_1=\frac{[H^+](aT_A+[H^+]-[OH^-])}{T_A-(aT_A+[H^+]-[OH^-])}$$

$$K_2=\frac{[H^+]\{(a-1)T_A+[H^+]-[OH^-]\}}{T_A-\{(a-1)T_A+[H^+]-[OH^-]\}}$$

但 T_A: 5-acetyl-8-hydroxyquinoline의 全濃度

a: 每몰當의 5-acetyl-8-hydroxyquinoline에 加해진 鹽基의 몰數

計算의 結果를 $pK(=-\log K)$로 換算하여 $pK_1=4.56$ $pK_2=8.20$이 얻어졌다. pH로 부터 $[H^+]$를 求할 때 activity coefficient에 關한 考慮는 하지 않았으며 pK_1 pK_2의 標準偏差는 各各 ±0.05, ±0.02였다.

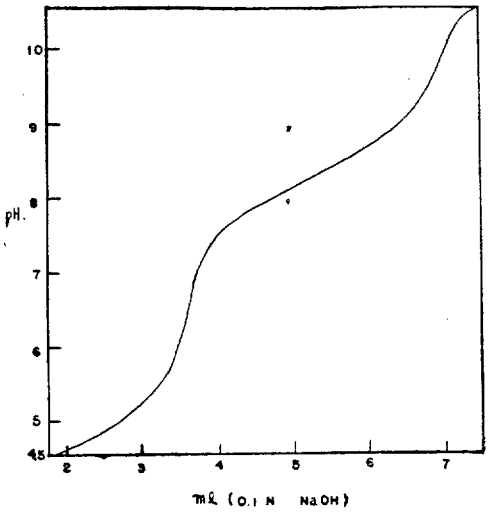
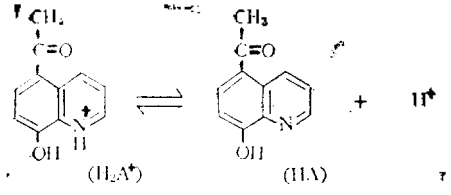
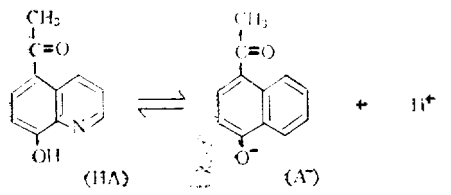


Fig. 1 The titration curve of 5-acetyl-8-hydroxyquinoline.

3.3. 分光光度法

試料의 여러 pH下에서의 absorption spectra는 Fig 2, 및 3과 같다. pH에 따른 spectra의 變化를 보아 Fig. 2, 3은 各各 다음과 같은 平衡에 關係되는 것이며





λ=364, 424, 382 mμ에서의 吸光極大는 各各 試料의 酸性型(H_2A^+), 中性型(AH) 및 鹽基性型(A^-)에 基因한 것으로 생각된다. 至今 H_2A^+, HA의 各型이 單獨으로 存在하는 pH에서의 各各의 吸光度를 $D_{H_2A^+}$, D_{HA} 中間의 pH에서의 吸光度를 D라고 하면 試料의 第1

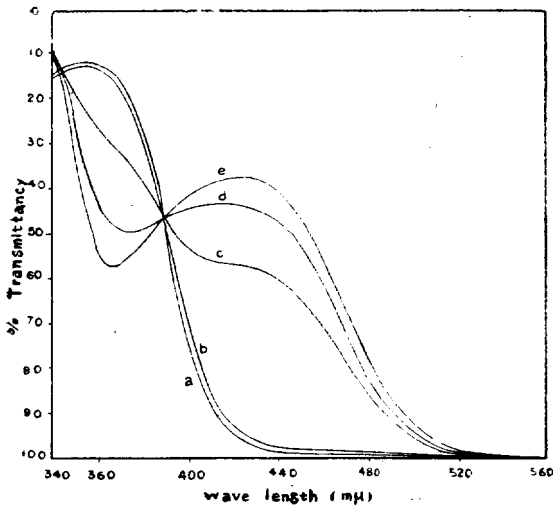


Fig. 2 Absorption spectra of 5-acetyl-8-hydroxyquinoline.
pH a; 2.00 b; 2.60 c; 4.70 d; 4.80 e; 5.40

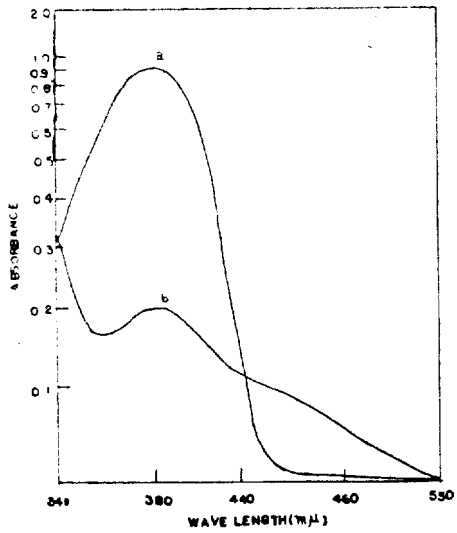


Fig. 3 Absorption spectra of 5-acetyl-8-hydroxyquinoline.
pH a; 8.90 b; 7.5

段解離定數 K_1은 다음과같은 式으로 나타낼 수 있다[5].

$$pK_1 = \mathrm{pH} - \log \frac{D_{H_2A^+} - D}{D - D_{HA}}$$

따라서 適當한 波長에서 吸光度를 測定하여 pH에對하여 $\log \frac{D_{H_2A^+} - D}{D - D_{HA}}$를 plot하여 얻어진 直線上의 pH軸을 通하는 點으로부터 pK_1을 求할 수 있다. 過鹽素鹽나트륨으로 이온強度를 約 0.1로 維持한 $1.55 \times 10^{-4} M$의 試料溶液의 吸光度를 λ=424 mμ, 25°C에서 測定하여 pH에 對하여 吸光度를 plot한 結果는 Fig. 4와 같고 여기에서 pK_1=4.21이 얻어 졌다. 위에서 $D_{H_2A^+}$는 pH=1, D_{HA}는 前記波長에서 吸光度가 最大値에 達한 pH=6.0에서의 값을 取하였다.

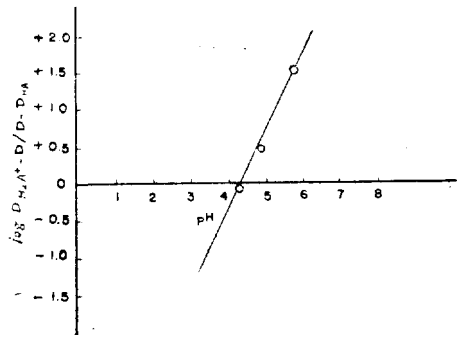


Fig. 4 Plot of log $D_{H_2A^+} - D/D - D_{HA}$ vs. pH

λ=382 mμ에서의 吸光度를 測定하면 위와같은 方法으로 pK_2를 求할 수 있을 것이나 이 波長에서의 吸光度는 時間에따라 變하였음으로 本實驗에서 pK_2는 求하지 못하였다.

4. 考 察

위에서 얻은 結果를 比較하기 爲하여 8-hydroxyquinoline과 몇가지 誘導體에 關하여 報告된 것과 함께 Table 1에 收錄하였다. pK_1은 滴定法과 分光光度法에 依하여 서로 近似한 값이 얻어졌다. 또한 pK값으로 보아 5-acetyl-8-hydroxyquinoline의 鹽基性은 8-hydr-

Table 1 Acid dissociation constants of 8-hydroxyquinoline derivatives.

	5-acetyl-8-hydroxyquinoline	8-hydroxyquinoline [5]	8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid [1]	5-nitroso-8-hydroxyquinoline [2]
pK_1	4.56[a] 4.21[b]	5.02	3.84	2.26
pK_2	8.20[a]	9.81	8.35	7.60

a: potentiometic μ=0.1, 25°C
b: spectrophotometric μ=0.1, 25°C

oxyquinoline보다 弱하며 이것은 電子吸引性基를 갖는 他 8-hydroxyquinoline 誘導體에서 나타나는 傾向과 一致 한다.

끝으로 本研究遂行에 있어서 後援과 器材의 使用을 許諾해준 金屬燃料綜合研究所와 여러가지로 指導 助言을 해주신 서울大學校 崔圭源博士와 吳浚錫博士 그리고 實驗에 協助해준 趙榮子孃에게 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

1) G. F. Richard, R. L. Gustafson and A. E Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1033(1959)
2) Tose Aznarez Alduan, Tesis doctoral Universidad de Zaragoza(1960)
3) K. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 4433 (1930)
4) K. Matsumura and C. Sone, *ibid.*, **53**, 1490(1931)
5) G. P. Hildebrand and C. N. Reilley, *Anal. Chem.* **56**, 225(1952)
6) R. Näsänen. P. Lumme and A. Mukula, *Acta Chem. Scand.* **5**, 1199(1951)