

## 8-Hydroxyquinoline 誘導體에 關한 研究(第 1 報)

### 7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate 의 合成과 그 酸解離定數

金屬·燃料綜合研究所

李 東 炯\*

(1964. 12. 4 受理)

#### Studies of 8-Hydroxyquinoline Derivatives (Part I)

#### Synthesis of 7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate and its Acid Dissociation Constants.

by

Dong Hyung Lee

Research Institute of Mining and Metallurgy, Seoul

(Received Dec. 4, 1964)

#### Abstract

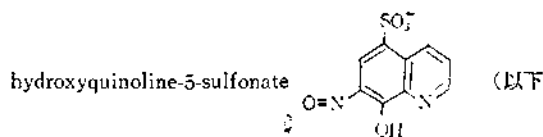
7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate (NHQS) have been synthesized from 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid by nitrosation in alkaline medium at temperature below 10°C and the acid dissociation constants of NHQS have been determined by spectrophotometric and potentiometric methods. Almost same values are obtained by both methods but the values are lower than the corresponding 8-hydroxyquinoline. The lower basicity of NHQS is considered as the effect of electron withdrawing groups, especially adjacent nitroso group.

#### 要 約

8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid 를 alkali 媒質에서 10°C 以下로 維持하여 nitroso 化시켜 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate(NHQS)를 合成하였으며 그 酸解離定數를 分光光度法과 pH 滴定法에 依하여 測定하였다. 두 方法에 依하여 近似하게 같은 값이 얻어졌고 이것들은 8-hydroxyquinoline 의 該當 pK 값에 比해 작다. 8-hydroxyquinoline 에 比해 NHQS 의 낮은 鹽基性은 導入된 電子吸引性基들의 影響으로 생각되며 특히 nitroso 基는 ortho 位의 phenol 性 OH 基의 酸性度の 增加에 많은 影響을 주는 것으로 생각된다.

#### 1. 緒 言

8-Hydroxyquinoline의 諸誘導體中 7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid<sup>1)</sup> (Ferron)은 Fe(Ⅱ)의 比色定 量試藥이며 其他의 halogen 誘導體도 類似한 目的으로 使用하고 있다. 그러나 nitroso 誘導體인 7-nitroso-8-



NHQS 로 略稱키로 한다)에 關해서는 別로 研究된바

\* 全南大學校 文理科大學 化學科

없다. NHQS의 합성은 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid를出發物質로 하였을 때 hydroxy group와 sulfonic acid group의 指向性으로 미루어 比較的 容易한 것으로 짐작되며 그 構造는 chelate 試藥으로 慣用되고 있는 8-hydroxyquinoline과  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naphthol의 構造를 兼有한 것이고 아울러 水溶性基를 가지고 있다. 따라서 이러한 有機配位자의 金屬이온과 chelation의 樣式도 關心事이려니와 또한 chelate 試藥으로서의 効用性도 檢討해 볼만한 것으로 생각된다.

著者は 爲先 NHQS를 合成하여 그 酸解離定數를 測定하였다.

2. NHQS의 合成

Matsumura<sup>2)</sup>의 方法에 依하여 合成한 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid 11.3 gr(約 0.05 mole)을 0.5N 水酸化나트륨溶液 200ml.에 溶解시키고 여기에 亞窒酸나트륨 4 gr을 加하였다. Ice-bath에서 溫度를 10°C以下로 維持하여 攪拌下에 100 ml.의 2N의 食醋酸을 1hr에 걸쳐 徐徐히 添加하였다. 食醋酸 添加中 黃色沈澱이 形成되나 添加終了後도 數時間동안 攪拌을 繼續하였다. 沈澱을 濾過, 冷水로 洗滌하여 oven에서 (<100°C) 乾燥後 다시 熱湯으로 再結晶시켰다. 再結晶된 試料는 眞空乾燥器中에서 100°C로 加熱하여 乾燥시켰다. 合成試料는 293°C附近에서 炭化한다.

Nitroso group에 對한 定性試驗: 一般的으로 hydroxy group에 隣接하여 nitroso group이 導入된 化合物은 cobalt 이온과 強한 赤色 chelate를 形成한다<sup>3)</sup>. 이러한 現象을 利用하여 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid의 7位에의 nitroso化의 成敗를 調査코져 合成試料의 酸性溶液에 Co(II)를 作用시킨 結果 역시 銳敏한 赤色の 呈色反應을 나타냈다. 出發物質의 경우에는 別다른 呈色反應을 볼 수 없었다.

NHQS의 純度: 合成試料의 純度를 檢討하기 爲하여 一定量의 試料溶液을 0.1N 水酸化나트륨으로 滴定하여 그 滴定值로부터 分子量을 定한 結果 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na로서 計算值는 276.16, 實驗值는 275.12였다.

이 結果로부터 NHQS의 固體試料는 그 純度가 最小限 99.5%以上이라는 것을 알 수 있다.

3. 酸解離定數

3.1. 裝置 및 試藥

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 썼으며 모든 경우에 1 cm quartz cell을 使用하였다.

Potentiograph: Metrohm Model E 336을 pH 測定 및 滴定에 使用하였다.

NHQS 溶液: 0.1N 水酸化나트륨으로 그 濃度를 標定하여 使用하고 過鹽素酸나트륨을 써서 ionic strength를 約 0.1로 維持하였다.

3.2. 分光光度法

NHQS 水溶液의 여러 pH下에서의 absorption spectra는 Fig.1과 같다. Spectra의 pH에 따른 變化와 8-hydroxyquinoline 등의 性質로 미루어 NHQS는 水溶液中에서 다음과 같은 平衡을 이룬다고 생각된다.

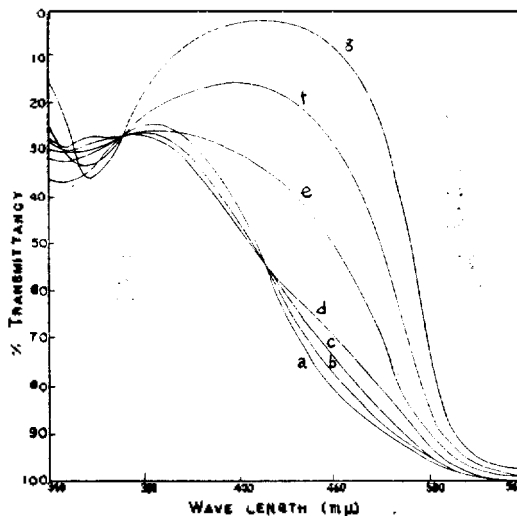
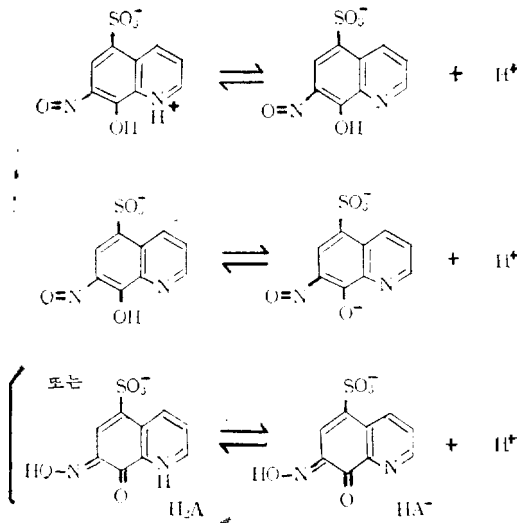
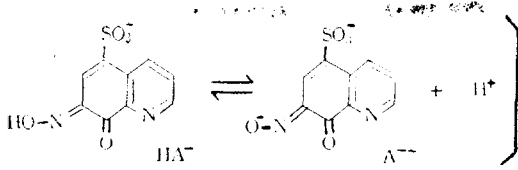


Fig. 1 Absorption spectra of NHQS (2.01 × 10<sup>-4</sup>M).  
pH a; 1.0 b; 2.13 c; 2.66 d; 3.40  
e; 5.46 f; 5.80 g; 7.77



H<sub>2</sub>A, HA<sup>-</sup> 및 A<sup>-</sup>의 各型이 單獨으로 存在하는 pH에서의 各各의 吸光度를 D<sub>H<sub>2</sub>A</sub>, D<sub>HA<sup>-</sup></sub> 및 D<sub>A<sup>-</sup></sub>라 하고 中間의 pH에서의 吸光度를 D, D'라고 하면 H<sub>2</sub>A의 第一, 第二段 解離定數 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

$$pK_2 = pH - \log \frac{D_{HA^-} - D'}{D' - D_{A^-}}$$

따라서 一定한 波長에서 이들의 吸光度를 測定하여 pH에 對하여  $\log \frac{D_{H_2A} - D}{D - D_{HA^-}}$  또는  $\log \frac{D_{HA^-} - D'}{D' - D_{A^-}}$ 를 plot하여 얻어진 直線상의 pH軸을 通하는 點으로부터 pK<sub>1</sub>과 pK<sub>2</sub>를 求할 수 있다<sup>4)</sup>. 本實驗에서 吸光度는 pH에 따른 變化率이 比較的 큰 λ=460mμ에서 測定하였다. D<sub>H<sub>2</sub>A</sub>는 pH=1, D<sub>HA<sup>-</sup></sub>는 3.75, D<sub>A<sup>-</sup></sub>는 9.80에서의 값을 取하였다. D<sub>HA<sup>-</sup></sub>를 測定한 pH 3.75

Table 1 Absorbance of the NHQS at various pH (λ=360mμ).

pH	1.0	1.76	2.56	3.10	3.75	3.80	5.55
Abs.	0.490	0.514	0.537	0.550	0.556	0.554	0.536

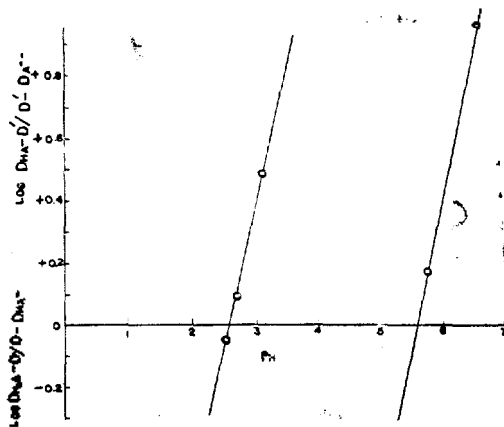


Fig. 2 Plot of  $\log \frac{D_{H_2A} - D}{D - D_{HA^-}}$  and  $\log \frac{D_{HA^-} - D'}{D' - D_{A^-}}$  vs. pH.  
pK<sub>1</sub>; 2.61 pK<sub>2</sub>; 5.63

는 λ=460mμ에서의 吸光度의 變化로는 定하기 困難하였으므로 Table 1에서와 같이 λ=360mμ에서의 吸光度가 pH의 增加에 따라 最大值에 達한後 다시 減少하는 關係를 利用하여 定하였다.<sup>5)</sup>

pH에 對하여  $\log \frac{D_{H_2A} - D}{D - D_{HA^-}}$  및  $\log \frac{D_{HA^-} - D'}{D' - D_{A^-}}$ 를 plot한 Fig. 2로부터 pK<sub>1</sub>=2.61, pK<sub>2</sub>=5.63(μ=0.1)이 얻어졌다.

3.3. pH 測定法

NHQS에 같은 當量의 過鹽素酸을 加하여 試料를 酸性型으로 만들어서 實驗하였다.

8×10<sup>-4</sup>M 試料 溶液 150ml.를 取하여 普通의 方法<sup>6)</sup>에 따라 N<sub>2</sub>가스를 溶液의 内部와 上部로 通하고 26°C로 維持하면서 0.1N 水酸化나트륨을 micro buret로 少量씩 加하여 pH를 測定하였다. pH meter의 電極은 攪拌과 溶液内部로의 가스의 通過를 中止시킨 然後에 置었다. pH 滴定曲線을 Fig. 3에 그려둔다.

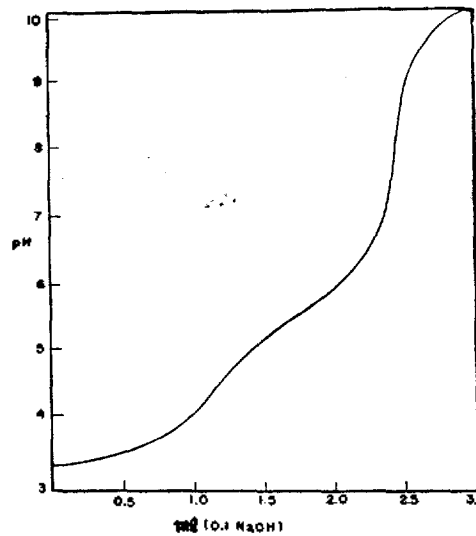
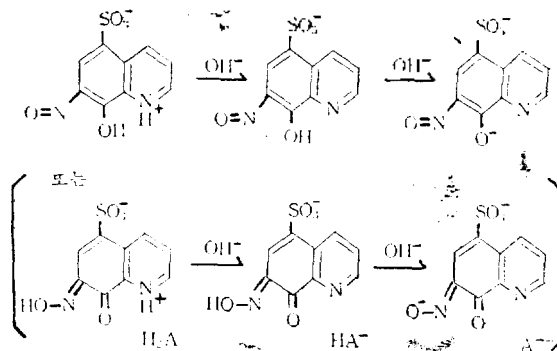


Fig. 3 The titration curve of NHQS

Fig. 3은 두個의 inflection을 보여주며 이것은 다음과 같은 中和反應에 該當되는 것으로 생각된다.



pH 滴定値로부터  $K_1$ ,  $K_2$ 의 計算은 다음과 같은 式<sup>7)</sup>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  $T_A$ ……NHQS의 全濃度

$a$ ……每物當의 NHQS에 加해진 鹽基의 物數.

그 結果를 pK로 換算하여 다른 8-hydroxyquinoline 誘導體에 對하여 報告된 것과 함께 Table 2에 收錄해 둔다. pH부터  $[H^+]$ 를 求할 때 activity coefficient에 關하여 考慮하지 않았으며 標準偏差( $a$ )는 pK<sub>1</sub>에서는  $\pm 0.03$ , pK<sub>2</sub>에서는  $\pm 0.05$ 였다.

**Table 2** Acid dissociation constants of NHQS and others.

	NHQS	8-Hydroxyquinoline <sup>8)</sup>	8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid <sup>7)</sup> <sup>9)</sup>	5-Nitroso-8-hydroxyquinoline
pK <sub>1</sub>	2.61 <sup>a</sup> 2.72 <sup>b</sup>	5.02	3.84	2.26
pK <sub>2</sub>	5.63 <sup>a</sup> 5.72 <sup>b</sup>	9.81	8.35	7.60

$a$ : Spectrophotometric  $\mu=0.1$ , 26°C

$b$ : Potentiometric  $\mu=0.1$ , 26°C

#### 4. 考 察

NHQS의 pK<sub>1</sub>과 pK<sub>2</sub>는 두方法에 依해서 모다 近似하게 같은 값이 얻어졌다. 其中 pK<sub>2</sub>의 값은 다른 8-hydroxyquinoline 誘導體의 그것에 比하여 顯著하게 작다.

Table 2로부터 電子吸引性基를 갖는 8-hydroxyquinoline 誘導體의 pK는 8-hydroxyquinoline의 그것보다 작다는 것을 알 수 있다. 이러한 事實로 미루어 NHQS의 nitroso group은 電子吸引性 및 共鳴効果等으로 隣接된 phenol性 hydroxy group의 酸性度の 增加에 特히 많은 影響을 미치는 것으로 생각된다.

끝으로 本研究遂行에 있어서 여러가지로 指導 助言을 해주신 서울大學校 崔圭源博士, 吳波錫博士 그리고 實驗에 協助해준 趙榮子嬢에게 感謝를 드린다.

#### 參 考 文 獻

- 1) J. H. Yoe, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 872(1937)
- 2) Matsumura, *ibid.*, **49**, 813 (1927)
- 3) F. B. Sandell, *Colorimetric Metal Analysis*, (Interscience Publishers Inc., New York), p. 413
- 4) G. P. Hildebrand and C. N. Reilly, *Anal. Chem.* **29**, 258 (1957)
- 5) B. T. Thamer and A. F. Voigt, *J. Phys. Chem.* **56**, 225 (1952)
- 6) Freiser F., Charles R.G. and Jonston W.D., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1383 (1952)
- 7) G. F. Richard, R. L. Gustafson and A. E. Martell, *ibid.*, **81**, 1033 (1959)
- 8) R. Näsänen, P. Lumme and A. Mukula, *Acta Chem. Scand.* **5**, 1199 (1951)
- 9) Tose AzNarez Alduan, Tesis doctoral Universidad de Zaragoza (1960)