

2-置換-8-キノリノールの酸解離定数におよぼすエチル あるいはエチレン骨格置換基の影響

田中淳一・大淵真一*・米田昭夫

物質系工学専攻

Acid Dissociation Constants of 2-Substituted-8-Quinolinols and Influence of Substituents
containing Ethyl- or Ethylene- Groups

Jun-I-chi Tanaka, Shin-I-chi Ohfuchi and Akio Yoneda

Department of Materials Science and Chemistry

Abstract

A various kind of 2-substituted-8-quinolinols linked by the substituents possessing electron withdrawing groups at terminal carbon of ethane or ethylene bond have been synthesized. The acid dissociation constants (pK_a) of ligands have been measured in 50% v/v aqueous dioxane by UV-Vis spectroscopy. The dissociation constants of imino hydrogen (pK_{a_1}) are found to be smaller than the corresponding values for 8-quinolinol. In particular, 2-(2,2-Dicyanovinyl)-8-quinolinol showed the very low value of pK_{a_1} , which suggests it may result from a electron withdrawing effect of cyano group and the steric hindrance by the ethylene framework.

Keyword 2-Substituted-8-quinolinol, electron withdrawing substituent, acid dissociation constants, UV-Vis spectroscopy, steric hindrance

1. 緒言

8-キノリノール(1)は、N, O, 2座配位子を持ちキレート形成能に優れた有機試薬である。さまざまな分野において利用されており、特にアルミニウムとの錯体は Alq_3 として知られ有機 EL の発光材料に使われている¹⁾。機能を広げるため、置換基導入が試みられているが、立体障害が発生する²⁻⁶⁾。試薬入手などを考えた場合、2-メチル-8-キノリノールは市販されており、出発物質として使いやすいが、2位置換基の立体障害はおおきい。そこで、安定性を損なわないようにするため2位置換基にドナー性原子を導入し、キレート安定化効果を利用することが考えられている。これまでに、窒素⁶⁾、酸素⁷⁾、炭素⁸⁾原子などの陰性原子団が報告されている。錯体形成は試薬の酸解離定数 (pK_a) と関連するものであり、酸性側での解離定数 (pK_{a_1})、アルカリ側での酸解離定数 (pK_{a_2}) の小さいものはプロトン解離が容易となりキレートを形成しやすい。本報では、2-メチル-8-キノリノールを原料とする種々の2-置換-8-キノリノールを合成し、その酸解離定数を測定し、得られた値を置換基の特性から検討した。

2. 実験

2.1 試薬の合成

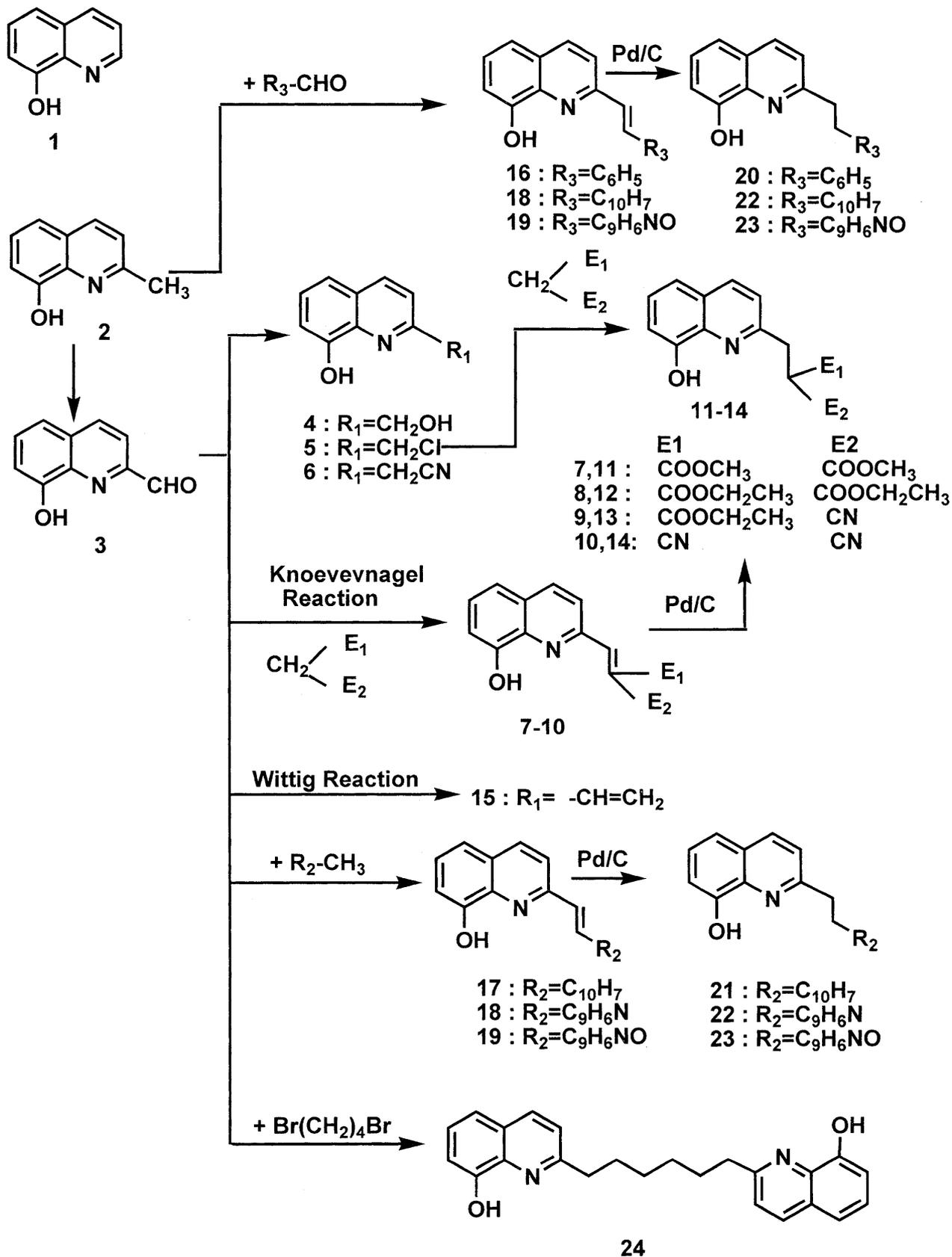
市販されている2-メチル-8-キノリノール(2)を用いて、フェノール OH 基を保護した後、メチル基を二酸化セレンによって酸化し、脱保護して2-ホルミル-8-キノリノール(3)を得た⁹⁾。本論文中的試薬は主に3からの反応によって得た。試薬1~24の構造と合成スキームに示した。このうち、試薬10と14について合成方法を記す。

2.2 2-(2,2-Dicyanovinyl)-8-quinolinol (10)の合成

2-ホルミル-8-キノリノール 28.02g (0.162mol) をエタノール 700ml に溶かし、マロノニトリル 12.60g (0.190mol) をエタノール 100ml に溶かした溶液と、かき混ぜながら加え合わせる。ペパリジン 2ml を加え、室温で 20 分程度かき混ぜたのち、放置しておく黄色沈殿を生じる。沈殿をろ過し、クロロホルム溶液から再結晶する。収率 85%以上。元素分析値: $C_{13}H_9N_3O$ としての計算値 C, 70.58; H, 3.19; N, 19.00% 実測値 C, 69.49; H, 3.52; N, 18.72%。FT-IR 3430cm^{-1} (OH 伸縮), 2313cm^{-1} (CN 伸縮)。

* 神戸市立工業高等専門学校 (〒651-2194 神戸市西区学園東町 8-3)

Scheme



2.3 2-(2,2-Dicyanoethyl)-8-quinolinol (14) の合成

10 の 350mg をエタノール 350ml に溶かし, Pd/C 触媒存在下に水素ガスを付加した。溶液がケイ光を発するようになり, 反応の進行が認められる。5 時間程度後に止め, エタノールを留去後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって 14 の精製物質を得た。収率は約 90%。元素分析値: $C_{13}H_{10}N_2O$ としての計算値 C, 69.95; H, 4.06; N, 18.82% 実測値 C, 69.58; H, 4.30; N, 17.95%。FT-IR 3450cm^{-1} (OH 伸縮), 2360cm^{-1} (CN 伸縮)。

2.4 装置ならびに UV 吸収スペクトル測定

pH の測定には TOA HM-5S 型 pH メーターを, 吸収スペクトルの測定には日本分光 V-530 for Windows 紫外可視分光光度計を用いた。また, 試薬溶液の調整と UV スペクトル測定方法は前報¹⁰⁾にしたがった。

3 結果と考察

Table1 Acid dissociation constants of 2-substituted-8-quinolinols and formation constant for Cu(II)

Copmd.	Ligand name	pK_{a1}	pK_{a2}	$\log k_1 (\text{Cu}^{2+})^a$
1	8-Quinolinol	4.03 [4.16] ^{b)}	11.19 [11.20]	12.53 [13.29]
2	2-Methyl-8-quinolinol	4.71 [4.68]	11.54 [11.30]	11.44 [11.92]
3	2-Formyl-8-quinolinol	1.73 [<3]	10.48 [10.24]	
4	2-Hydroxymethyl-8-quinolinol	3.38 [3.43]	11.17 [11.27]	11.06 [>9]
5	2-Chloromethyl-8-quinolinol	2.12	11.00	10.60
6	2-Cyanomethyl-8-quinolinol	1.24	10.90	10.44
7	2-[2,2-Bis(methoxycarbonyl)vinyl]-8-quinolinol	<1	10.30	
8	2-[2,2-Bis(ethoxycarbonyl)vinyl]-8-quinolinol	<1	10.05	
9	2-[(2-Ethoxycarbonyl-2-cyano)vinyl]-8-quinolinol	1.05	10.91	
10	2-(2,2-Dicyanovinyl)-8-quinolinol	0.40	10.76	
11	2-[2,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-8-quinolinol	2.81	11.77	10.93
12	2-[2,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl]-8-quinolinol	2.66	11.81	11.13
13	2-[(2-Ethoxycarbonyl-2-cyano)ethyl]-8-quinolinol	1.75	10.99	9.91
14	2-(2,2-Dicyanoethyl)-8-quinolinol	1.46	10.76	9.81
15	2-Vinyl-8-quinolinol	3.48 [3.48]	11.19 [11.51]	10.99 [11.21]
16	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-phenyl ethene	3.72	11.56	11.41
17	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-(2-naphtyl) ethene	3.74	11.60	10.75
18	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-(2-quinolinyl) ethene	3.64	11.13	10.22
19	1,2-Bis(8-hydroxyquinolin-2-yl) ethene	3.54	11.11	12.66
20	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-phenyl ethane	3.72	11.26	11.11
21	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-(2-naphtyl) ethane	4.16	11.91	11.68
22	1-(8-Hydroxyquinolin-2-yl)-2-(2-quinolinyl) ethane	2.30, 4.25	11.85	13.29
23	1,2-Bis(8-hydroxyquinolin-2-yl) ethane	2.40, 4.48	11.44	13.13
24	1,6-Bis(8-hydroxyquinolin-2-yl) hexane	4.32	11.70	

a) The constants of $\log k_1 (\text{Cu}^{2+})$ are evaluated by the equation in the previous paper.¹⁰⁾

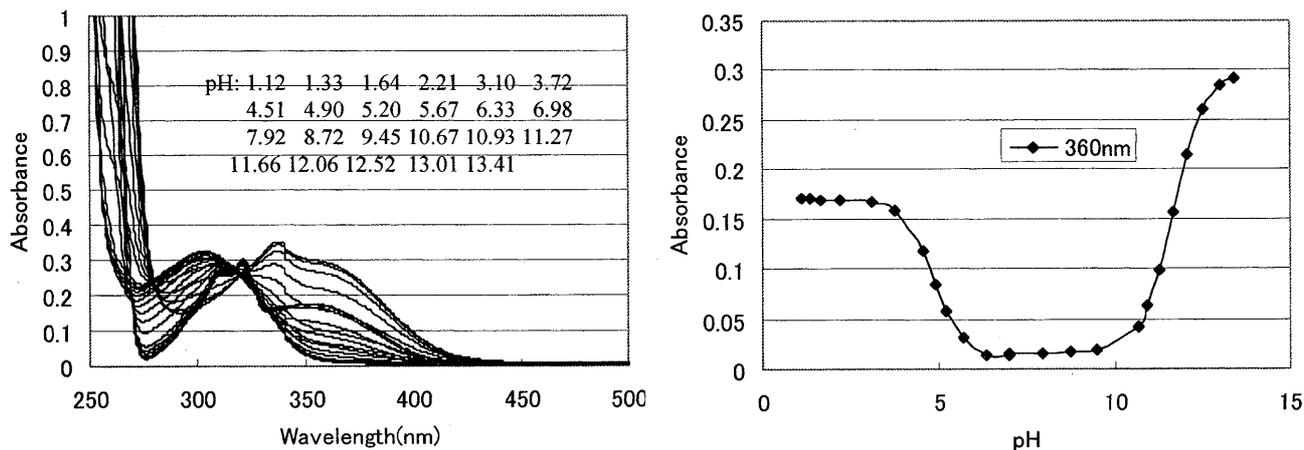
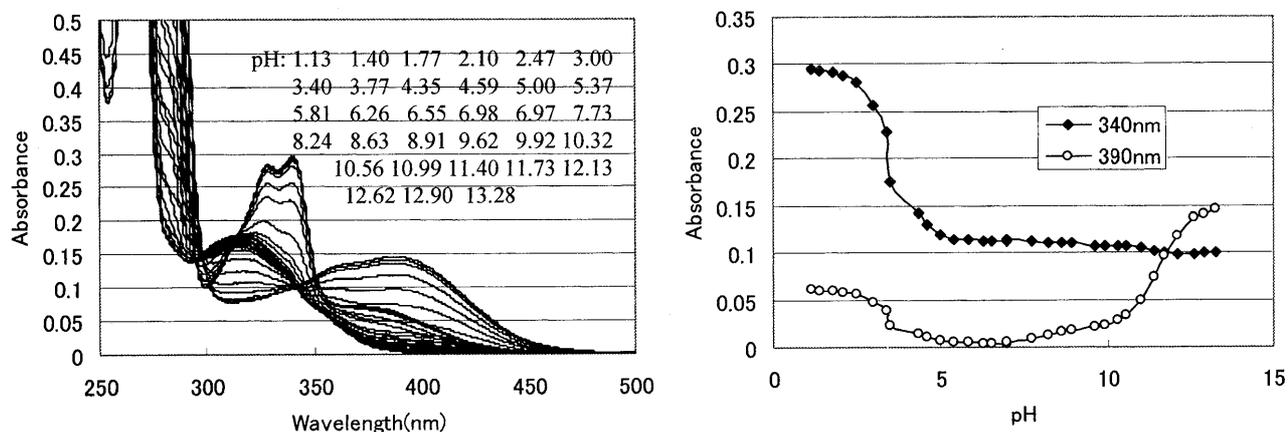
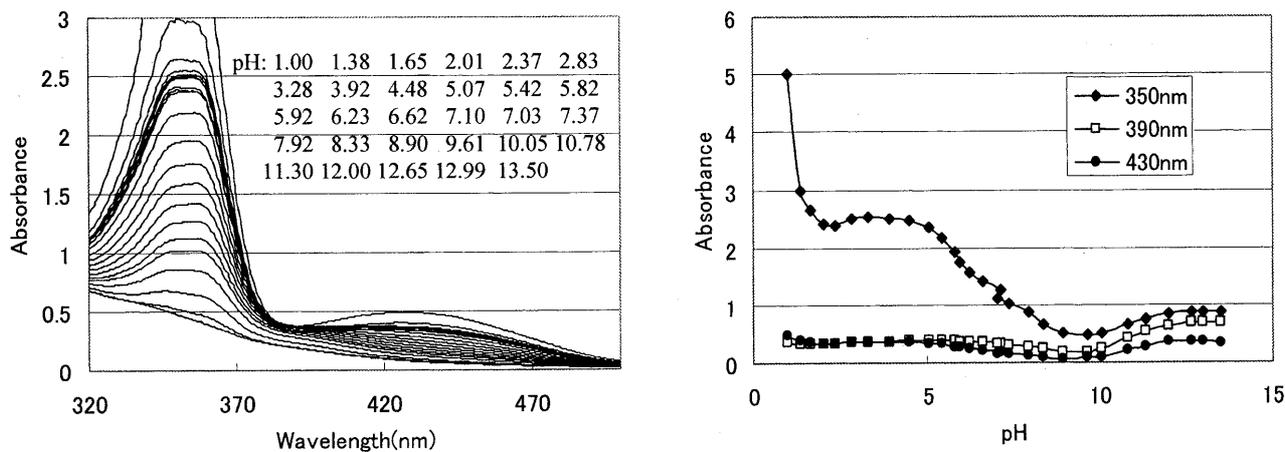
b) Values in parenthesis are obtained from References.

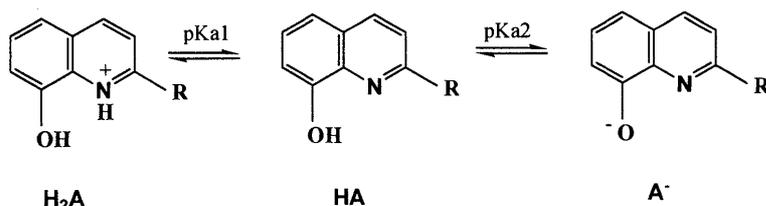
3.1 酸解離定数におよぼす置換基の影響

8-キノリノール化合物はつぎのような酸解離過程を起こすことが知られている¹¹⁾。

pH 変化による試薬溶液の UV 吸収スペクトルは, 2 位置換基 R の違いによってかなり異なる。特に, 各解離段階における吸収が重

田中・大淵・米田：2-置換-8-キノリノールの酸解離定数におよぼすエチルあるいはエチレン骨格置換基の影響

Fig.1 (left) UV absorption spectra and (right) pH dependence of absorbance at λ nm of 2-Methyl-8-quinolinol(2)Fig.2 (left) UV absorption spectra and (right) pH dependence of absorbance at λ nm of 2-Vinyl-8-quinolinol(15)Fig.3 (left) UV absorption spectra and (right) pH dependence of absorbance at λ nm of 2-(2,2-Dicyanovinyl)-8-quinolinol(10)

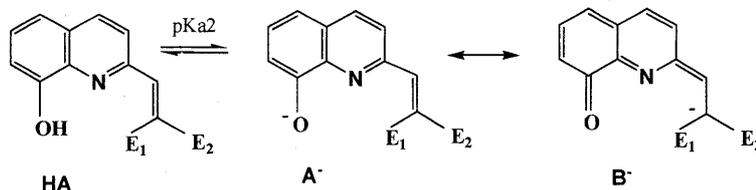


なるために酸解離定数 (pK_a) を求めることはかなり難しいが、実測値を最小二乗法による計算値と一致させる方法により求めた。この方法によれば、pH 滴定方法から求められた値とほぼ一致する pK_a が得られた。UV 吸収スペクトル法でもとめられた 2-置換

-8-キノリノールの pK_a を Table1 に示した。2-メチル-8-キノリノールのような置換基が電子供与性のもは、 pK_a は無置換の 8-キノリノールより大きくなっている。ヒドロキシメチル基やクロロメチル基は無置換のものより小さいが、これは電子吸引性基のためと考えられる。2 位がエタン骨格の置換基では、 β 炭素にエステル基などの電子吸引性基が結合するとさらに小さな pK_a を有している。これは、解離過程の H_2A 状態からイムプロトンが離れやすいことを示している。この原因としては、 β 炭素についてのエステル基がシシルキーであるために、窒素上の水素原子が容易にはずれ、再結合が困難であるためと考えられる。

3.2 2 位置換基がエチレン骨格を有する 8-キノリノールの酸解離定数

UV 吸収スペクトル法による酸解離定数測定法の優れた点は吸収変化を各 pH ごとに全波長にわたって観測できる点にある。Fig. 1 に、2-メチル-8-キノリノールの結果を示した。Fig. 1(left) に示すように酸性側、アルカリ性側においてははっきりとした等吸収点が認められる。そして、吸収変化の大きい 360nm 付近での吸収変化を pH に対してプロットすると、Fig. 1 (right) のようになった。 pK_{a1} と pK_{a2} のおおよその値は吸収変化の真ん中あたりの pH から容易に知ることができる。このような傾向は 2-置換-8-キノリノール一般に見られる。2-ビニル-8-キノリノール¹²⁾では、Fig. 2 のような結果となった。かなり明瞭な等吸収点が認められている。しかし、アルカリ側において、2-メチル体で見られた 340nm の吸収増加はなく 390nm において解離状態 A^- にもとづく吸収の増加が見られた。したがって、2-ビニル-8-キノリノールの pK_{a1} と pK_{a2} も推定できる。しかしながら、 β 炭素原子にシアノ基が結合した試薬 10 の場合には、Fig. 3 に示すように、相当に複雑な吸収変化を与えた。まず、pH が 1 付近においてすでに吸収の減少がはじまっており、 pK_{a1} がきわめて小さいことを示している。350、390 および 430nm での吸光度変化を Fig. 3(right) に示す。いずれもアルカリ側において吸収の増加は小さい。これは、2-メチル体や 2-ビニル体とは異なっている。この傾向は、9 においても認められている。すなわち、2 位置換基がエチレン骨格である 7~10 および 15 のような試薬は共鳴のため構造が硬くなっていることが推定され、つぎのような解離・共鳴を取ると考えると¹³⁾、とくに置換基末端の β 炭素に電子吸引性置換基がついているので、 B^- のイオン化状態をきわめて安定にしている。よって通常の 2-置換-8-キノリノールと異なっており、フェノール性 OH 基のプロトン解離 (pK_{a2}) をきわめて容易にするものと考えられる。また、10 は X 線構造解析の結果より、完全に平面構造をとっていることがわかっており、共鳴構造とともに、平面分子であるので、分子内はもとより分子間相互作用の関与も起こりやすいことを考えることが必要と思われる。



参考文献

- 1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987). など多数
- 2) W. D. Johnston, H. Freiser: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5239 (1952).
- 3) H. Irving, H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2910.
- 4) G. Gutnikov, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 39 (1968).
- 5) R. L. Stevenson, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **39**, 1354 (1967).
- 6) A. Corsini, R. M. Cassidy: *Talanta*, **26**, 297 (1979).
- 7) A. Corsini, R. M. Cassidy: *Talanta*, **21**, 273 (1974).
- 8) A. Yoneda, G. R. Newkome, K. J. Theriot: *J. Organomet. Chem.*, **401**, 217 (1991).
- 9) T. Hata, T. Uno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 477(1972).
- 10) 田中淳一, 増田嘉孝, 米田昭夫: *分析化学*, **55**, 299(2006).
- 11) L. E. Maley, D. P. Mellor: *Australian J. Sci. Research* **2A**, 92(1949).
- 12) A. Yoneda, T. Azumi: *Chem. Lett.*, **1984**, 1191.
- 13) L. Morpurgo, R. J. P. Williams: *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, **1966**, 73.