

技術論文

2-置換-8-キノリノールの酸解離定数とキレート生成反応

田中 淳一^①, 増田 嘉孝^②, 米田 昭夫^③

2-置換基の側鎖末端に活性メチン炭素を有する6種類リガンドを2-メチル-8-キノリノールから合成した。メチン炭素原子に結合しているエステル基などの電子吸引性置換基の電子的効果が酸解離定数におよぼす影響を調べた。実験は50% v/v ジオキサン-水系溶媒中で行い、pHを変化させたときのUV吸収スペクトルを測定した。酸解離定数 (pK_{a1}) はいずれの試薬も2-メチル-8-キノリノールよりも小さいが、置換基炭素数が2のものは3のものより小さく、またニトリル置換基をもつ配位子において pK_{a1} は2以下であることが推定された。このことは、本2-置換基は単なる立体障害基ではなくOH基の解離に影響を与えていることが明らかとなった。 pK_{a2} には、いずれの試薬においても大きな差は認められなかった。銅(II)イオンとの錯体形成を行ったところ、モル比法により配位子:金属比が2:1の錯体を得た。安定度定数 ($\log K_f$) はエステル置換基のリガンドで21程度の値を示し、2-メチル-8-キノリノールの場合の値と大きな差はない。すなわち、これらの新規配位子の置換基はそれほど大きな立体障害基としてはたらいっているのではないことが分かった。他の2価金属イオンとの安定度定数の値はメチルエステルを置換基にもつ配位子において銅(II) > コバルト(II) > ニッケル(II) > カドミウム(II) > 亜鉛(II) の順であった。

1 緒 言

8-キノリノールの2位に置換基が導入されるとその立体障害のためキレートの安定性は低下する^{1)~5)}。そこで、置換基にドナー性を有する原子を導入し、三座配位子として機能させ、縮合キレート環形成による安定錯体を得ようとした報告がある^{5)~9)}。炭素原子を含む置換基は立体障害基であるが、末端炭素原子に電子吸引性基を導入した場合にはメチン炭素にドナー性質を期待できる。米田らはこのような観点から、新規な2-(2-置換エチル)-8-キノリノール類を合成した^{10)~11)}。このリガンドはパラジウム(II)や白金(II)などのソフトな金属とはピリジン、トリフェニルホスフィン等の第2配位子の存在下に容易に金属-炭素結合を形成することが認められ、得られた縮合キレート環はきわめて安定である^{12)~16)}。しかし、リガンドの分析化学的性質やハードな2価金属との錯形成能などについては調べていない。本報では、置換基末端に電子吸引性基をもつ六種類の2-置換8-キノリノールを合成し、その酸解離定数を測定するとともに、銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)との金属錯体形成反応について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

Fig. 1に示す活性メチン炭素にエステル基のついたリガンドL4a, L4b, L6a及びL6bは既報¹⁰⁾のものを使用した。ニトリル基を有するリガンド2-[(2-エトキシカルボニル-2-シアノ)エチル]-8-キノリノール(L4c)¹⁷⁾と2-(2,2-ジシアノエチル)-8-キノリノール(L4d)¹⁸⁾は新たに合成した。いずれも、2-ホルミル-8-キノリノールを出発物質とするマロン酸エステル類とのKnoevenagel縮合反応によりFig. 1に示すスキームで行った¹⁰⁾。

その他の試薬、70%過塩素酸、酢酸、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(通称トリス)、水酸化ナトリウム、及びジオキサンについてはすべて特級試薬を用いた。

2.2 装 置

pHの測定にはTOA製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製V-530 for Windows紫外可視分光光度計を用いた。また、紫外吸収(UV)スペクトル測定用のセルは石英製10 mm × 10 mmのものを用いた。

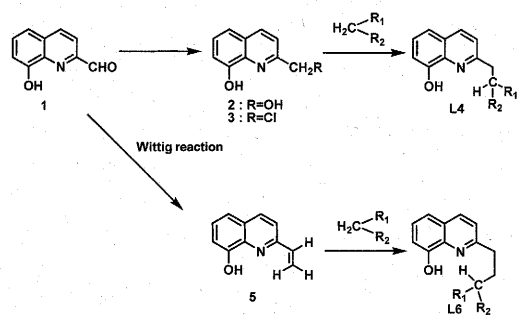
2.3 試薬溶液のUVスペクトル測定

実験には約300 mlのガラス容器を使用し、1.0 M過塩素酸20.0 ml, 2.0 M酢酸水溶液1.0 ml, 2.0 Mトリスバッファー水溶液1.0 ml (A溶液)を入れ、水を加えて総量を

^① 神戸大学理学部化学科: 657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1

^② 日本分析化学専門学校: 530-0043 大阪府大阪市北区天満2-1-8

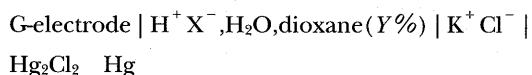
^③ 兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻: 671-2201 兵庫県姫路市書写2167



Ligand	R		NAME
	R ₁	R ₂	
L4a	COOCH ₃	COOCH ₃	2-[2,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-8-quinolinol
L4b	COOCH ₂ CH ₃	COOCH ₂ CH ₃	2-[2,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl]-8-quinolinol
L4c	COOCH ₂ CH ₃	CN	2-[(2-Ethoxycarbonyl)-2-cyano]ethyl]-8-quinolinol
L4d	CN	CN	2-(2,2-Dicyanoethyl)-8-quinolinol
L6a	COOCH ₃	COOCH ₃	2-[2,2-Bis(methoxycarbonyl)propyl]-8-quinolinol
L6b	COOCH ₂ CH ₃	COOCH ₂ CH ₃	2-[2,2-Bis(ethoxycarbonyl)propyl]-8-quinolinol

Fig. 1 Preparation scheme, structure and name of ligands

100 ml とした. 次に試薬 L4a の 2.00×10^{-4} M ジオキサン溶液 100 ml を加え, この溶液を窒素気流中で 25°C に保った. この溶液に 16 M の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下し, pH を 1~13 まで変化させ, 各 pH での溶液の UV スペクトルを酸側において 10~15 点, アルカリ側においても 10~15 点測定した¹⁹⁾. 他のリガンドにおいても同様の操作を行った. このとき水/ジオキサン混合溶媒における pH メーターの読みは水中での場合と同じではない. すなわち



なるセルによる pH メーターの読み B とその時の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ との間には次式が成立している事が知られている.

$$-\log[\text{H}^+] = B + \log U^0 + \log r_{\pm}$$

r_{\pm} はその条件での平均活量係数を示し, また U^0 はイオン強度 0 における換算係数で, 溶媒の組成によって決まる 1 次溶媒効果と液間電位差に関する非熱力学的定数を示している. U^0 は水中では $\log U^0 = 0$ である. 本報の測定では得られた pH メーターの読みを Takamoto らの測定結果に従い -0.10 の修正をした⁷⁾.

また, 25°C における水/ジオキサン 50% v/v 溶液の自己プロトリス定数 ($\text{p}K_{\text{SH}}$) は 16.08 であり²⁰⁾, 酢酸の $\text{p}K_a$ は 6.56 と推定された²¹⁾. トリスについては, 水, ジオキサンいずれに対してもその親和性は変わらないものと

仮定し, この測定条件での $\text{p}K_a$ を水中と同じ 8.09 とした. これらの値からこの測定条件でのイオン強度は pH 1.0~13.3 の間で 0.11~0.12 と計算された.

2.4 試薬・金属溶液の UV スペクトル測定と 1:1 キレート生成定数 (第一逐次生成定数) の計算

2.3 の A 溶液に, 1.0×10^{-2} M の金属イオン水溶液 4.0 ml を加え水を加えて総量 100 ml とした. 次に試薬 L4a の 2.00×10^{-4} M ジオキサン溶液 100 ml を加え, この溶液を窒素気流中で, 25°C に保った. あとは 2.3 と同様の操作を行った. この反応液中では, [試薬]/[金属イオン] のモル濃度比は 1/2 で金属イオンが過剰となっており, 1:1 キレートのみしか存在しない. 得られた UV スペクトルの測定結果から 1:1 キレートの第一逐次生成定数 (K_1) を計算した.

2.5 UV スペクトル測定による金属キレートの試薬/金属モル比決定と 2:1 キレートの全生成定数計算

2.3 の A 溶液に 1.0×10^{-2} M の金属イオン水溶液 2.0 ml を加え水を加えて総量を 100 ml とした. その後にジオキサン 95 ml を加える. この溶液に 16 M の水酸化ナトリウム水溶液を加え, 試薬/金属 = 1/1 キレートが最大の吸収を示すように pH を調整した. この溶液の 3 ml を採り UV スペクトル測定の参照側とした. 次に, 5.0×10^{-3} M の試薬ジオキサン溶液を約 1 ml ずつ上記の金属溶液に加え, 350~550 nm における吸収ピークの強度と試薬/金属モル比をプロットし, その屈曲点からキレートの試薬/金属の結合比を求め, 結果から試薬/金属 = 2:1 キレートの全生成定数 (K_2) を計算した.

3 結果と考察

3.1 配位子の酸解離定数の決定

試薬 L4a 溶液の pH を変化させ UV スペクトルを測定したところ, 2-メチル-8-キノリノールと酷似した吸収変化が認められた. UV スペクトルは酸性側から中性へ変化させると Fig. 2 に示すように 323, 362 nm (2-メチル-8-キノリノールの場合には 321, 351 nm) の吸収ピークが減少し, 306 nm (304 nm) の吸収ピークは増大した. 317 nm (317 nm) に等吸収点が現れた. また, pH を中性からアルカリ性へ変化させると 306 nm (303 nm) での吸収ピークが減少し, 338 nm, 362 nm (337, 362 nm) の吸収ピークは増大し, 321 nm (320 nm) に等吸収点が現れた.

8-キノリノール化合物は次のような酸解離反応を起こすことが知られている³⁾.

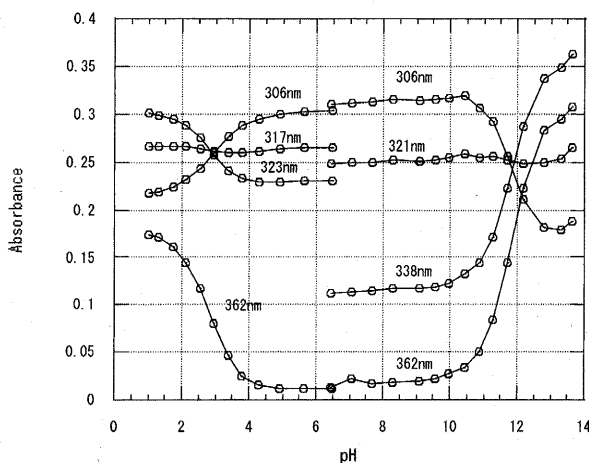
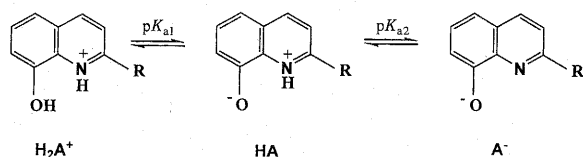


Fig. 2 pH dependence of absorbance of L4a in 50% aqueous dioxane solution

Table 1 Acid dissociation constants (pK_{a1}) of 2-substituted-8-quinolinols and formation constants (pK_{f1}) of 1:1 Cu chelates

	pK_{a1}	pK_{a2}	$\log k_1$
L4a	2.81	11.77	10.93
L4b	2.66	11.81	11.13
L4c	1.75	10.99	9.91
L4d	1.52	10.76	—
L6a	3.75	11.67	10.83
L6b	3.68	11.69	11.31
2-methyl-8-quinolinol	4.71	11.54	11.63



L4a について 362 nm における吸光度の変化から過塩素酸/過塩素酸ナトリウムによりイオン強度を 0.11~0.12 とした時のジオキサン/水 = 1/1 溶媒中での酸解離定数 pK_{a1} , pK_{a2} を最小二乗法による回帰分析により求め $pK_{a1} = 2.81$, $pK_{a2} = 11.77$ の値を得た. L4a と同様の方法により求めた各試薬の pK_{a1} , pK_{a2} の値を Table 1 に示す.

Fig. 3 に 360 nm 付近における各試薬の吸収強度と pH 変化の関係を示した. 各試薬は 2-メチル-8-キノリノールと同じような吸収変化を示すが, 酸性側において pH 変化の中ほどの値から予想される pK_{a1} 値は各試薬において相当変化しているのに対してアルカリ側での pK_{a2} についてはその差は小さい事が認められた. 得られた pK_{a1} の値は, 各リガンドにおいて 2-メチル-8-キノリノールより相当に小さく, 2 位置換基が電子吸引性基である事を示している.

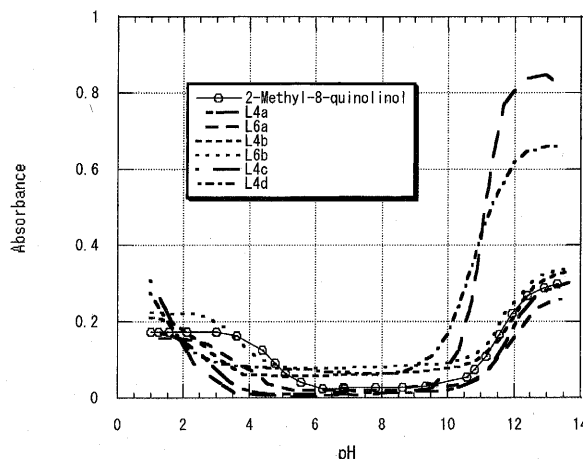


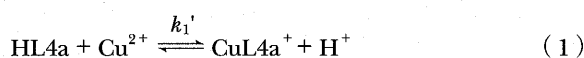
Fig. 3 pH dependence of absorbance at λ_{max} (360 nm neighbors) of 2-substituted-8-quinolinols in 50% aqueous dioxane solution

また, メチルエステル (a) よりもエチルエステル (b) の方がその効果は強い. そして, 試薬 L6 よりも L4 の方が pK_{a1} 値が小さいことからキノリン窒素原子への電子吸引効果が L4 においてより大きいことが分かる. しかし, Fig. 3 から分かるように L4c, L4d では実験条件の最も酸性側においてさえ吸光度は一定値を示さず, 他の試薬と同様の解析法では pK_{a1} を求めることはできなかった. そこで, 2-メチル-8-キノリノール, L4a, L4b, L6a 及び L6b においては $([H_2A^+] - [HA]) / ([A^-] - [HA])$ の吸収強度比はだいたい 0.6 前後の値をとっていることから L4c, L4d においても 0.6 と仮定して $[H_2A]$ の吸光度初期値を決め回帰分析により pK_{a1} を推定したところ Table 1 に挙げた値を得た. pK_{a2} においても, L4c, L4d は, アルカリ側の吸収強度がきわめて強く, pK_{a2} 値は小さくなっている. このように, ニトリル置換基の場合にエステル置換基より pK_{a1} 値が小さいのは, 原料のマロン酸エステル類の活性水素の酸解離定数の場合と一致している²²⁾. また, L4d は他のリガンドと異なり, きわめて大きな蛍光性をもつことが認められた.

3.2 1:1 キレートの第一逐次生成定数 (K_1) の計算

$[L4a] / [Cu^{2+}]$ 濃度比を $1.0 \times 10^{-4} M / 2.0 \times 10^{-4} M$ (モル比 1/2) にして金属過剰に調製し, この溶液の pH を 1~7 まで変化させて UV スペクトル変化を測定した. この時 pH 1~4 の間では H_2L4a^+ の吸収である 362 nm の吸収が減少し, ほとんど認められなくなる. 次に pH 4 以上で 393 nm に新たな吸収が認められたが, これは, $CuL4a^+$ キレートの吸収と考えられる. また 335 nm に等吸収点が見られた. 試薬 L4a の pK_{a1} は 2.81 であり, pH 4 以上で試薬 L4a の 90~99% が中性の HL4a の型で存在している. し

たがって、この条件下での試薬 L4a と銅(II) とのキレート生成反応は式(1) のように示される。



式(1) から CuL4a^+ の平衡定数 k_1' は式(2) で表される。

$$k_1' = [\text{CuL4a}^+][\text{H}^+] / [\text{HL4a}][\text{Cu}^{2+}] \quad (2)$$

ここで、試薬 L4a と銅(II) の初濃度をそれぞれ $[\text{HL4a}]_0$, $[\text{Cu}^{2+}]_0$ とし、pH 6.5~7.5 での試薬 L4a のみの吸光度を D_a , CuL4a^+ キレートが完全に生成する pH での吸光度を D_b とし、各 pH における溶液の吸光度を D とすれば、各 pH で生成する CuL4a^+ キレートの濃度 $[\text{CuL4a}^+]$ は式(3) で計算する事が出来る。

$$[\text{CuL4a}^+] = [\text{HL4a}]_0 \times (D - D_a) / (D_b - D_a) \quad (3)$$

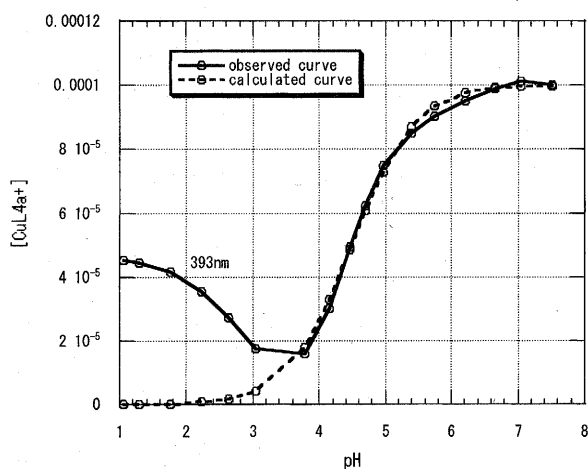


Fig. 4 Fitting curve by least-squares method of L4a/ $\text{Cu}^{2+} = 1/1$ chelate
 $[\text{Cu}]_0 = 2.710 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HL4a}]_0 = 1.000 \times 10^{-4} \text{ M}$

ここで、 $D_b \gg D_a$ であれば、式(3) は式(4) で近似できる。

$$[\text{CuL4a}^+] = [\text{HL4a}]_0 \times D / D_b \quad (4)$$

遊離の配位子濃度 $[\text{HL4a}]$ と銅(II) 濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ はそれぞれ式(5), (6) から計算出来る。

$$[\text{HL4a}] = [\text{HL4a}]_0 - [\text{CuL4a}^+] \quad (5)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_0 - [\text{CuL4a}^+] \quad (6)$$

したがって k_1' は式(5), (6) を式(2) に代入した式(7) で計算する事が出来る。

$$k_1' = [\text{CuL4a}^+][\text{H}^+] / ([\text{HL4a}]_0 - [\text{CuL4a}^+]) \times ([\text{Cu}^{2+}]_0 - [\text{CuL4a}^+]) \quad (7)$$

式(7) を展開して $[\text{CuL4a}^+]$ の解を求め、式(4) で計算した各 pH での $[\text{CuL4a}^+]$ と一致するように k_1' 値を変化させた最小二乗法による回帰分析で k_1' を求めた。計算は実験から得られた $D_b = 0.233$ の値と実験における $[\text{HL4a}]_0 = 1.000 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.710 \times 10^{-4} \text{ M}$ の値を用いて行った。その結果を Fig. 4 に示す。この回帰分析により銅(II) と L4a との 1:1 キレートの条件付第一逐次生成定数の対数値 $\log k_1'$ として -0.84 の値を得た。したがって、 $\log k_1$ は式(8) から 10.93 の値が得られた。

$$\log k_1 = \log k_1' - \log k_{a2} = \log k_1' + pK_{a2} \quad (8)$$

次に、試薬 L4a とコバルト(II), ニッケル(II), 亜鉛(II) 及びカドミウム(II) の各金属イオンとのキレート生成反応を行った。上と同じ方法により得られた $\log k_1$ の計算結果を Table 2 (A) に示す。

同様の方法で、試薬 L4b と各金属イオンとの 1:1 キレートの安定度定数を求めた。Table 2 (B) に $\log k_1$ の値を示す。

Table 2 Formation Constants of 1:1 ($\log k_1$) and 1:2 ($\log k_f$) metal chelates for L4a and L4b
 (A) L4a chelates

	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\log k_1$	10.93	8.95	8.22	7.61	7.25
$\log k_f$	21.35	17.69	14.46	13.67	13.84

(B) L4b chelates

	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\log k_1$	11.13	8.14	8.01	8.72	7.32
$\log k_f$	21.59	15.20	15.38	16.23	14.13

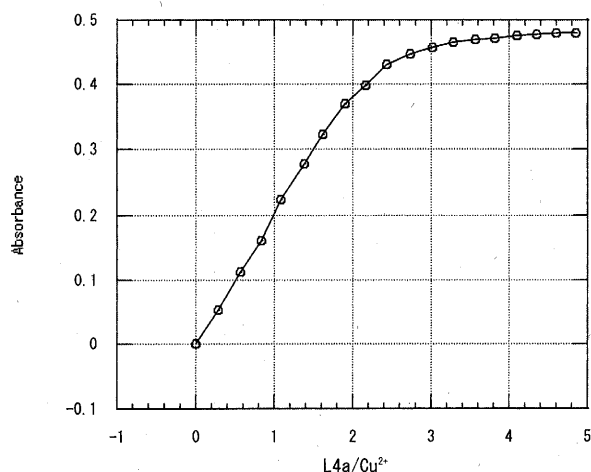


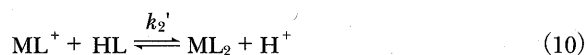
Fig. 5 Molar ratio method of L4a/Cu(II) chelate at $\lambda_{\max} = 393 \text{ nm}$, pH 6.3

3.3 モル比法による試薬と金属との結合比の決定

エステル基をもつ試薬 L4a, L4b と銅(II), コバルト(II), ニッケル(II), 亜鉛(II), カドミウム(II) についてモル比法を行い, 試薬 L4a, L4b と金属との結合比を決定した⁶⁾. 銅(II) についての結果を Fig. 5 に示した. コバルト(II), ニッケル(II), 亜鉛(II) 及びカドミウム(II) の場合においてもモル比 2:1 に屈曲点を示した.

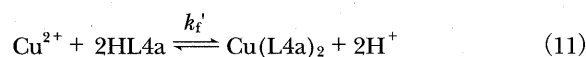
3.4 2:1 キレートの全生成定数 (K_f) の計算

金属とモル比が 2:1 において屈曲点を示したが, 二価金属イオン M^{2+} と 8-キノリノールとの錯体形成においては式(9), (10) の 2 段階で進むことが知られている.



そこで, 試薬 L4a と銅(II) との 2:1 キレート $Cu(L4a)_2$ の全生成定数 (K_f) を以下の手順で求めた²³⁾.

試薬 L4a と銅(II) とのモル比法測定は pH 6.3 で行ったが, 試薬 L4a の $pK_{a1} = 2.81$, $pK_{a2} = 11.77$ なので, このときの pH では試薬 L4a のほぼ 100% が HL4a の構造で存在している. したがって試薬 L4a と銅(II) との反応は最終的に式(11) で示され式(12) で計算される.



$$k_f' = [Cu(L4a)_2][H^+]^2/[Cu^{2+}][HL4a]^2 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &= [CuL4a^+][H^+]/[Cu^{2+}][HL4a] \\ &\times [Cu(L4a)_2][H^+]/[CuL4a^+][HL4a] \\ &= k_1' \times [Cu(L4a)_2][H^+]/[CuL4a^+][HL4a] \\ &= k_1' \times k_2' \end{aligned}$$

$$\log k_f = \log k_f' - 2\log k_{a2} = \log k_f' + 2pK_{a2} \quad (13)$$

計算には $[L4a]/[Cu^{2+}]$ モル比 (1) 1.825, (2) 2.091, (3) 2.352 のモル比 2.0 前後のデータ 3 個を用いた. ここで, L4a の $pK_{a1} = 2.81$, $pK_{a2} = 11.77$, $CuL4a^+$ の $\log k_1 = 10.93$ であり測定時の pH = 6.3 なので, 溶液中には $Cu(L4a)_2$, $CuL4a^+$, 及び HL4a のみが存在すると仮定できる. 計算を行う各モル比での吸光度の値を D , 加えた L4a の濃度を $[HL4a]_0$ とすれば, その時に生成する $Cu(L4a)_2$ キレートの濃度 $[Cu(L4a)_2]$ は近似的に式(14) で計算される.

$$[Cu(L4a)_2] = [Cu^{2+}]_0 \times (D - Da)/(Db - Da) \quad (14)$$

その時の $CuL4a^+$ 濃度 $[CuL4a^+]$ と遊離の配位子濃度 $[HL4a]$ は式(15), (16) から計算出来る.

$$[CuL4a^+] = [Cu^{2+}]_0 - [Cu(L4a)_2] \quad (15)$$

$$[HL4a] = [HL4a]_0 - (2 \times [Cu(L4a)_2] + [CuL4a^+]) \quad (16)$$

ここで, Da , Db はそれぞれ $CuL4a^+$, $Cu(L4a)_2$ の吸光度とする. Db は銅(II) が完全に $Cu(L4a)_2$ まで反応した時の吸光度であり, Fig. 5 の試薬 L4a- Cu^{2+} モル比グラフにおいて $[L4a]/[Cu^{2+}]$ モル比 1.0~2.0 の間の直線部分とモル比 2.0~4.5 の間の直線部分との交点の吸光度から求められる. Da は銅(II) が完全に $CuL4a^+$ まで反応した時の吸光度である.

以上の数値と得られた各化学種の濃度計算値より $\log k_f'$ を計算した. L4a の場合, 得られた $\log k_f'$ の値を式(13) に代入し, $\log k_f$ の値として $\log k_f = -2.19 + 2 \times 11.77 = 21.35$ の値を得た.

他の金属イオンの場合の結果とともに Table 2 に示す.

4 結 論

置換基末端炭素にエステル基をもつ 2-置換-8-キノリノール 4 種とニトリル基を有するもの 2 種を合成した. 前者において酸解離定数 (pK_{a1}) は側鎖炭素数が 2 のもの (エチル) は 3 のもの (プロピル) よりもかなり小さく, 置換基の電子的性質がフェノール OH 基の解離に影響していることが認められた. 銅(II) イオンとのキレート生成反応では, pH 変化による吸収スペクトル変化は 2-メチ

ル-8-キノリノールの変化と酷似しており、モル比法より1:1及び1:2型キレート生成を認めた。安定度定数を求めたところ、 $\log k_f$ は21程度の値となった。一方、末端炭素にニトリル基を結合するものは他の試薬と異なり、 pK_{a1} は2以下となった。また、ビスニトリル基をもつ試薬は強い蛍光性を示した。まとめてみると、置換基末端炭素に電子吸引性基を結合させて活性メチン炭素をもたせた2-置換-8-キノリノールリガンドは、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウムのハードな2価金属との錯体形成においては、2-メチル-8-キノリノールと同程度の安定度を有するものの、メチン水素のプロトン化は認められなかった。一方、パラジウムや白金のソフト金属との錯体形成ではプロトン放出により炭素原子はドナー原子となり、第3配位子として機能している。これは両者金属の活性水素に対する反応性の違いによるものと考えられる。

文 献

- 1) W. D. Johnston, H. Freiser: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5239 (1952).
- 2) H. Irving, H. S. Rossotti: *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2910.
- 3) G. Gutnikov, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 39 (1968).
- 4) H. Kaneko, K. Ueno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1910 (1966).
- 5) H. Gershon, M. W. Mcneil, S. G. Schulman, J. W. Parkes: *Anal. Chim. Acta.*, **62**, 43 (1972).
- 6) R. L. Stevenson, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **39**, 1354 (1967).
- 7) S. Takamoto, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **37**, 1249 (1965).
- 8) A. Corsini, R. M. Cassidy: *Talanta*, **21**, 273 (1974).
- 9) C. R. Clark, R. W. Hay: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2148.
- 10) A. Yoneda, G. R. Newkome, K. J. Theriot: *J. Organomet. Chem.*, **401**, 217 (1991).
- 11) 大淵真一, 北村千寿, 前川嘉彦, G. R. Newkome, 米田昭夫: 日本化学会誌, **1999**, 151.
- 12) A. Yoneda, M. Ouchi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek: *Chem. Lett.*, **1993**, 709.
- 13) A. Yoneda, G. R. Newkome, Y. Morimoto, Y. Higuchi, N. Yasuoka: *Acta. Crystallogr., Sect. C*, **C49**, 476 (1993).
- 14) A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek: *Organometallics*, **13**, 4912 (1994).
- 15) A. Yoneda, G. R. Newkome, Y. Morimoto, S. Ohfuchi, N. Yasuoka: *Anal. Sci.*, **13**, 877 (1997).
- 16) 大淵真一, 北村千寿, G. R. Newkome, 米田昭夫: 日本化学会誌, **2002**, 201.
- 17) 無色結晶, mp 97.0. 元素分析値: $C_{15}H_{14}N_2O_3$ としての計算値 C,66.66; H,5.22; N,10.36% 実測値 C,66.62; H,5.38; N,10.31%. FT-IR 2330 cm^{-1} (CN伸縮), 1720 cm^{-1} (CO伸縮).
- 18) 赤橙色結晶, mp 206°C (分解). 元素分析値: $C_{13}H_9N_3O$ としての計算値 C,69.95; H,4.06; N,18.82% 実測値 C,68.92; H,4.30; N,17.66%. FT-IR 2260 cm^{-1} (CN伸縮), 1720 cm^{-1} (CO伸縮).
- 19) L. Morpurgo, R. J. P. Williams: *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, **1966**, 73.
- 20) H. S. Harned, B. B. Owen: "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", p. 578 (1950), (Reinhold, New York).
- 21) 日本化学会編, "化学便覧基礎編", 改訂3版(II), p. 346 (1984), (丸善).
- 22) R. L. Pearson, R. L. Dillon: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2441 (1953).
- 23) 坂口武一, 上野景平: "金属キレート [I]", p. 288, (1965), (南江堂).

Acid Dissociation Constants of 2-Substituted-8-Quinolinols and the Complexing Properties

Jun-Ichi TANAKA¹, Yoshitaka MASUDA² and Akio YONEDA³

¹ Department of Chemistry, Faculty of science, Kobe University, 1-1, Rokkodai, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-8501

² The College of Analytical Chemistry Japan, 2-1-8, Tenma, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0043

³ Department of Material Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201

(Received 25 July 2005, Accepted 16 March 2006)

A series of 2-substituted-8-quinolinols possessing active methin carbon at the terminal of a chain was prepared. The dissociation constants and the chelate formation constants with copper(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) were measured spectrophotometrically in 50% v/v aqueous dioxane at $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. As reflection of the electron withdrawing substituents, the $\text{p}K_{\text{a}1}$ values of these ligands were smaller than that of 8-quinolinol, especially in the case of cyano substituents. The complexes revealed a 2:1 ligand-to-metal ratio. The values and order of the formation constants ($\log k_{\text{f}}$) of $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$ at ligand connecting ethylester substituents were approximately the same as that of 2-methyl-8-quinolinol. This paper discusses the third donor properties of a carbon atom bonded to active hydrogen, which was reported as a C, N, O-tridentate ligand upon cyclometalation with soft metals.

Keywords : 2-substituted-8-quinolinols; C-donor properties; divalent metal ion; acid dissociation constant; formation constant.