

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ОКСИХИНОЛИНА

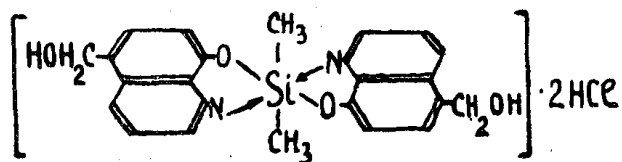
Л. И. АРИСТОВ, Н. М. РОВКИНА

(Представлена научным семинаром органических кафедр)

Внутрикомплексные соединения кремния изучены недостаточно. Гарди отмечает, что четыреххлористый кремний способен образовывать ацетилацетонаты, связывая в комплекс три молекулы ацетилацетона [1]. Гексахлордисилоксан также способен реагировать с ацетилацетоном, образуя внутрикомплексное соединение трициклической структуры [2], 8-оксихинолин применялся в аналитической практике для количественного определения кремния, находящегося в природных и синтетических соединениях [3, 4].

Реакция алкилхлорсиланов с 8-оксихинолином и его производными не изучалась, хотя образование хелатообразных соединений диалкилдиарил-дихлорсиланов с 8-оксихинолином и его производными возможно, так как кремний в этих соединениях обладает координационным числом, равным шести. Поэтому представляло интерес изучить свойства внутрикомплексных соединений этого типа.

В качестве исходных компонентов для получения внутрикомплексного соединения нами были взяты диметилдихлорсилан и 5-оксиметил-8-оксихинолин. Получение кремнеорганического комплекса, концевые группы которого содержат остатки — CH_2OH , представляет интерес с целью дальнейшего осуществления синтезов полимерных материалов. При получении внутрикомплексного соединения важное значение имеет растворитель, так как многие органические растворители (спирты, основания) взаимодействуют с диметилдихлорсиланом. Из многих растворителей подходящим для проведения реакции оказался диоксан. Последний хорошо растворяет метилольное производное 8-оксихинолина, но плохо образующееся внутрикомплексное соединение. Изучение свойств полученного комплекса показало, что комплекс образуется состава 1 : 2 и его строение может быть представлено следующей схемой:



Подтверждением такой схемы строения комплексного соединения являются следующие экспериментальные факты: элементарный анализ этого соединения; желтая окраска соединения, которая также характерна для внутрикомплексных соединений 8-оксихинолина с диметилдихлорсиланом; наличие свободных оксигрупп и способность их взаимодействовать с дифункциональными соединениями (дикарбоновые кислоты, аминокислоты); растворимость комплекса в воде и кислая реакция ($\text{pH}=4$) по универсальному индикатору.

Экспериментальная часть

5-оксиметилден-8-оксихинолин. В пяти литрах дистиллированной воды растворяется 70 г едкого калия и вносится 280 г 8-оксихинолина.

К полученному раствору калиевой соли оксина прибавляется 250 мл 26% раствора формальдегида. Содержимое оставляется стоять при комнатной температуре на 24—36 часов до исчезновения запаха формальдегида.

Затем раствор подкисляется слабым (10%) раствором уксусной кислоты до нейтральной реакции. Выпавший кремовый осадок отфильтровывается, промывается теплой водой и высушивается. Выход 276,9 г — 82% по оксину. Для очистки продукт переносится в колбу с 0,5 л бензола. На холоду в бензоле растворяется не вступивший в реакцию 8-оксихинолин и 7-оксиметилден-производное. Такую очистку повторяют два раза. Нерастворимый в бензоле осадок высушивается. Окончательная очистка его производится перекристаллизацией из водного ацетона, диоксана. Бензол, толуол, ксилол не являются подходящими растворителями для перекристаллизации, так как при нагревании происходит значительное осмоление метилольного производного 8-оксихинолина. Вещество имеет температуру плавления 130°C ; вычислено: N — 8,2%; C — 68,5%; H — 5,14%; OH — 19,43%; найдено: N — 7,49%; C — 68,51%; H — 5,23%; OH — 19,63%.

Внутрикомплексное соединение. В трехгорлой колбе с обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой растворяется при нагревании 15 г монометилольного производного 8-оксихинолина в 250 мл диоксана. При перемешивании из капельной воронки постепенно приливается 5,52 г диметилхлорсилана (соотношение компонентов 2:1), растворенного в 25 мл диоксана. Образуется желтый осадок. Осадок отфильтровывается, промывается свежими порциями диоксана и высушивается. Выход 98% на исходный продукт. Полученное вещество не имеет определенной температуры плавления, при 240°C изменяет цвет, при более высокой температуре осмоляется. Вычислено: N — 5,86%; OH — 7,1%; Si — 5,86%; Ce — 14,8%. Найдено: N — 5,97%; OH — 7,1%; Si — 5,83%; Ce — 15,3%.

Внутрикомплексное соединение при выдерживании в течение 8 часов при 100°C теряет в весе 0,36%, при 150°C — потери составляют 11,3%, при 200°C в течение 6 часов потери составляют 21,8% от веса.

Растворимость комплекса при 20°C в органических растворителях характеризуется следующими данными: бензол — 10,62%; толуол — 20,65; м-ксилол — 10,9; метанол — 67,8; этанол — 37; бутанол — 23; ацетон — 24, дихлорэтан — 17, хлороформ — 9,9; диоксан — 10,8; диметилформамид — 49,2, эфир — 15,2%, т. е. лучшими растворителями являются метанол, диметилформамид. Комплексное соединение растворяется в воде.

Выводы

1. Показано, что диметилдихлорсилан образует средней термостойкости внутрикомплексное соединение с 5-оксиметил-8-оксихинолином состава 1:2. Изучены некоторые свойства кремнеорганического внутрикомплексного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hardy, Chem. Abstr. 3554 (1947).
 2. Reinboldt H. Wisfeld W, J. prakt. Chem. 142, 23 (1935).
 3. М. И. Волюнец, Заводская лаборатория. 1621 (1936); Л. Б. Гинзбург, там же, 1041 (1938).
 4. А. П. Крешков, В. А. Борк, А. В. Мышляева, Г. Д. Нассонова, Анализ кремнеорганических соединений. Госхимиздат, 1954.
-