

метане при 25° показало, что комплексы, не содержащие  $\text{VPh}_4$ -анионов, являются слабыми электролитами ( $\lambda_{\mu} \approx 20-25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Для соединений с тетрафенилборат-анионом электропроводность повышается до  $50-55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, можно констатировать, что в соединениях состава  $[\text{ThX}_4(\text{HMPhA})_4]$  содержатся монодентатные лиганды, а торий имеет координационное число 8. Вероятно, это же координационное число сохраняется и в соединениях  $[\text{ThX}_2(\text{HMPhA})_4]$  ( $\text{VPh}_4$ )<sub>2</sub> и  $[\text{Th}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_4(\text{HMPhA})_2]$ , поскольку ацидо-группы в них являются мостиковыми.

1. Голуб А. М., Келлер Х., Скопенко В. В. Химия псевдогалогенидов.— Киев: Вища школа, 1981.— 359 с.
2. Неорганические синтезы / Под ред. Д. И. Рябчикова.— М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— Т. 2. 251 с.
3. Зуб Ю. Л., Скопенко В. В., Лампека Р. Д. Проблемы химии псевдогалогенидов.— Вестн. Киев. ун-та. Химия, 1979, вып. 20, с. 3—10.
4. Complexes of uranium and thorium tetrahalides with oxygen-donor ligands / K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones, I. G. H. du Preez.— J. Chem. Soc., 1966, N 6, p. 737—741.
5. Очистка гексаметилфосфортриамида для физико-химических и электрохимических измерений / М. Г. Фомичева, Ю. М. Кесслер, С. Е. Забусова, Н. М. Алпатов.— Электрохимия, 1975, 11, № 1, с. 166.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.
7. Палей П. Н. Аналитическая химия урана и тория.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 365 с.
8. Пришбил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.— 580 с.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебрант, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Горман.— М.: Госхимиздат, 1966.— 1016 с.
10. Al-Karrar Z. M. S., Bagnall K. W., Brown D. Phosphine oxide complexes of the actinide (IV) thiocyanates.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, N 5, p. 1501—1507.
11. Скопенко В. В., Зуб Ю. Л. Координация нитрозодицианметанида в гексаметилтриамидофосфатных комплексах лантаноидов.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 12, с. 1235.
12. De Bolster M. W. G., Groeneveld W. L. Phosphoryl coordination chemistry: A study of isolated complex of neutral ligands.— In: Topics in phosphorus chemistry. J. Wiley and Sons, 1976, N 8, p. 273—450.
13. Харитонов Ю. Я., Скопенко В. В. Инфракрасные спектры поглощения неорганических селеноцианатов.— Журн. неорган. химии, 1965, 10, № 8, с. 1803—1815.
14. Келлер Х. Химия нелинейных псевдогалогенидов.— Координац. химия, 1977, 3, № 2, с. 139—150.
15. Колебательные спектры комплексов металлов с диамидами малоновой кислоты / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Э. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов.— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 4, с. 1006—1013.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
12 апреля 1982 г.

УДК 546.562—547.298

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) С N,N'-ДИФЕНИЛАМИДИНАМИ САЛИЦИЛОВОЙ И 2,3-ОКСИНАФТОЙНОЙ КИСЛОТ

В. И. Сокол, М. В. Артеменко, П. А. Супруненко

Ранее нами синтезированы новые комплексные соединения меди (II) с N,N'-дифениламидином салициловой кислоты (ДФАС) и N,N'-дифениламидином 2,3-оксинафтойной кислоты (ДФАН) и изучены их ИК-и УФ-спектры [1, 2]. Продолжением явилось исследование магнитных характеристик и определение молекулярной массы веществ.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов комплексных соединений измерена методом Фарадея на магнитных весах [3] в тонкостенных пирексовых ампулах. Весы эталонировали по алюминию с чистотой 99,99%. Температурный интервал измерений удельной магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{уд}}$  отвечал термической устойчивости соединений. Исследование зависимости магнитной восприимчивости комплексов от напряженности поля при комнатной температуре пока-

Таблица 1

Cu(ДФАС-Н) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -3,40 \cdot 10^{-4}$ )			[Cu(ДФАС-Н)Cl] <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -1,85 \cdot 10^{-4}$ )			[Cu(ДФАС-Н)Br] <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -2,00 \cdot 10^{-4}$ )			2ДФАС·Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -3,83 \cdot 10^{-4}$ )			2ДФАС·Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -4,00 \cdot 10^{-4}$ )		
μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>
1,70	296	8,74	0,93	298	1,47	0,86	293	1,08	1,65	295	7,64	2,06	293	13,94
1,61	322	6,63	0,87	303	0,96	0,82	315	0,65	1,59	313	6,19	1,98	313	11,82
1,51	330	5,17	0,85	307	0,77	0,78	338	0,21	1,58	333	5,42	1,92	331	9,85
1,48	344	4,59	0,80	311	0,39	—	—	—	1,51	348	4,35	1,84	358	7,43
1,33	371	2,55	0,78	318	0,19	—	—	—	1,51	379	3,59	1,82	385	6,67
1,20	383	1,34	0,76	323	0,08	—	—	—	—	—	—	1,77	398	5,84

Таблица 2

Cu(ДФАН-Н) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -11,6 \cdot 10^{-4}$ )			[Cu(ДФАН-Н)Cl] <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -2,15 \cdot 10^{-4}$ )			[Cu(ДФАН-Н)Br] <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -2,45 \cdot 10^{-4}$ )			2ДФАН·Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -4,10 \cdot 10^{-4}$ )			2ДФАН·Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ( $\chi_{\text{днa}} = -4,40 \cdot 10^{-4}$ )		
μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>	μэф	T, К	χ <sub>м</sub> ·10 <sup>4</sup>
1,72	296	24,14	1,25	291	4,58	1,38	292	6,30	1,43	291	5,36	1,49	291	5,06
1,58	330	17,10	1,18	313	3,45	1,35	318	5,29	1,37	313	3,97	1,41	313	3,52
1,51	338	13,60	1,09	326	2,70	1,33	337	4,66	1,25	328	2,33	1,38	324	3,00
1,44	354	10,26	1,06	334	2,40	1,31	348	4,18	1,23	350	1,73	1,30	342	1,80
1,36	373	7,04	1,05	344	2,14	1,30	359	3,89	1,20	369	1,21	1,25	365	0,94
1,21	411	1,81	0,97	365	1,31	1,29	383	3,41	1,16	395	0,52	1,23	372	0,86

Таблица 3

Соединение	Количество, г		$\Delta t_{пл}$	Молекулярная масса	
	камфоры	вещества		Найдено	Вычислено
$[\text{Cu}(\text{ДФАС-Н})\text{Cl}]_2$	0,2267	0,0154	3,7	734,3	772,4
$[\text{Cu}(\text{ДФАС-Н})\text{Br}]_2$	0,3043	0,0186	3,0	814,9	861,3

Таблица 4

Соединение	Количество, г		$\Delta t_s$	
	диметилсульфоксида	вещества	Найдено	Вычислено
$[\text{Cu}(\text{ДФАС-Н})\text{Cl}]_2$	30,20	0,2431	0,30	0,046
$[\text{Cu}(\text{ДФАС-Н})\text{Br}]_2$	33,78	0,2569	0,25	0,039

зало, что все соединения не содержат ферромагнитных загрязнений. Диамагнитную поправку  $\kappa_{\text{диа}}$  рассчитывали, исходя из экспериментальных данных. Эффективные магнитные моменты соединений вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эф}} = 2,84 \sqrt{\kappa'_m \cdot T}$  М.Б., где  $\kappa'_m = \kappa_m - \kappa_{\text{диа}} = \kappa_{\text{уд}} \cdot M - \kappa_{\text{диа}}$ .

Магнитные характеристики веществ приведены в табл. 1, 2. Величины магнитных моментов зависят от температуры и для большинства соединений значительно ниже чисто спиновой величины. Малые величины магнитных моментов свидетельствуют о том, что в этих веществах осуществляется прямое (непосредственно между двумя атомами меди) или косвенное (через кислородные мостики) магнитное взаимодействие, при котором происходит частичное либо полное спаривание электронов, принадлежащих разным атомам меди. В случае соединений  $4\text{ДФАН} \cdot \text{CuCl}_2$  и  $4\text{ДФАН} \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  происходит полное спаривание электронов, поэтому эти комплексы диамагнитны. Наиболее низкие величины магнитных моментов комплексных хлоридов и бромидов являются следствием значительных обменных взаимодействий между парамагнитными атомами меди, входящими в двухядерный комплекс [4]. С повышением температуры увеличивается перекрывание орбиталей атомов меди с орбиталями мостиковых кислородных атомов. Двухядерная структура указанных соединений подтверждается результатами определения их молекулярной массы микрометодом по Расту. Данные табл. 3 свидетельствуют о димерном характере веществ.

Криоскопические исследования показали, что процесс растворения этих соединений в диметилсульфоксиде сопровождается практически полной диссоциацией. Число ионов, на которые распадаются молекулы комплекса, равно 6. Исходя из данных, приведенных в табл. 4, можно сделать вывод, что диссоциация соединений протекает по следующей схеме:  $[\text{Cu}(\text{L}-\text{H})\text{X}]_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2(\text{L}-\text{H})^- + 2\text{X}^-$ .

1. *Взаимодействие солей меди с N,N'-дифениламином салициловой кислоты* / В. И. Сокол, М. В. Артеменко, Н. П. Пелькис, Е. С. Левченко.— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, 18, № 7, с. 1035—1038.
2. *Взаимодействие солей меди с N,N'-дифениламином 2,3-оксинафтойной кислоты* / В. И. Сокол, М. В. Артеменко, Н. П. Пелькис, Е. С. Левченко.— Там же, № 8, с. 1187—1190.
3. *Комплексообразование солей никеля (II) с 2-метилбензотриазолом и 6-амино-2-метилбензотриазолом* / М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная.— Журн. неорган. химии, 1971, 16, № 4, с. 1082—1088.
4. *Двухядерные и многоядерные комплексы с азометиновыми лигандами* / В. А. Коган, В. В. Зеленцов, О. А. Осипов, А. С. Бурлов.— Успехи химии, 1979, 48, № 7, с. 1208—1232.