

4. *Sinha S. P.* Ternary lanthanide complexes of the type  $[M(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_3]$ : A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the  $[M(\text{HMPA})_x(\text{ClO}_4)_3]$  complexes.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1977, 434, S. 277—292.
5. *Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А.* Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов.—*Журн. структурн. химии*, 1972, 13, № 2, с. 266—276.
6. *Джавахишвили З. О., Александров Г. Г.* Кристаллическая структура тринитратотрис(гексаметилфосфорамид)лантана (III).—В кн.: II Всесоюзное совещание по неорганической кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений: Тез. докл. Тбилиси, 1980, с. 77.
7. *Андреанов В. И., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. Л.* Рентген-75. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов.—*Черноголовка: Отделение ин-та физхимии*, 1975.— 85 с.
8. *Guggenberger L. J., Muettterties E. L.* Reaction path analysis. 2. The nine-atom family.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, N 23, p. 7221—7225.
9. *Krishna B. K., Manohar H., Venkatesan K.* The crystal and molecular structure of tris(antipyrine)trinitratoneodymium,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3$ .—*Acta crystallogr. B*, 1976, 32, N 3, p. 861—867.
10. *Tris(tetramethylurea)trinitratoeuropium(III)* / *C. Chieh, G. E. Toogood, T. D. Boyle et al.*—*Ibid.*, N 4, p. 1008—1011.
11. *Асланов Л. А., Солева Л. И., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурное исследование строения диметилсульфоксидного комплекса нитрата эрбия.—*Журн. структурн. химии*, 1972, 13, № 6, с. 1101—1104.
12. *Bhandary K. K., Manohar H., Venkatesan K.* Crystal and molecular structure of tris(dimethyl sulphoxide)trinitratoytterbium.—*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, N 4, p. 288—291.
13. *Асланов Л. А., Солева Л. И., Порай-Кошиц М. А.* Строение трис-нитрато-трис-диметилсульфоксидных комплексов в кристаллах  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{OSMe}_2)_3$ .—*Журн. структурн. химии*, 1973, 14, № 4, с. 1064—1066.
14. *Cotton F. A., Bergmann J. G.* Eight-coordinate complexes of cobalt (II). A principle influencing the occurrence of high coordination numbers.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, N 14, p. 2941—2942.
15. *Radonovich L. J., Glick M. D.* Structure of a six-coordinate rare earth complex: trichlorotris(hexamethylphosphoramide)praseodymium (III).—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35, N 8, p. 2745—2752.
16. *Leclaire A.* Geometrie de l'ion nitrate dans les composés cristallises.—*J. Solid State Chem.*, 1979, 28, N 2, p. 235—245.
17. *Gonnet C.* Etude de phosphoramides en extraction liquide a partir de nitrates alcalins fondus et a partir de solutions nitriques. These doct.—Lyon: Univ., 1972.— 109 p.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко  
Институт общей и неорганической химии АН СССР, Москва

Поступила  
5.08.82

УДК 541.43+547.442+546.831.832

## ЛЕГКОЛЕТУЧИЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zr (IV) И Hf (IV)

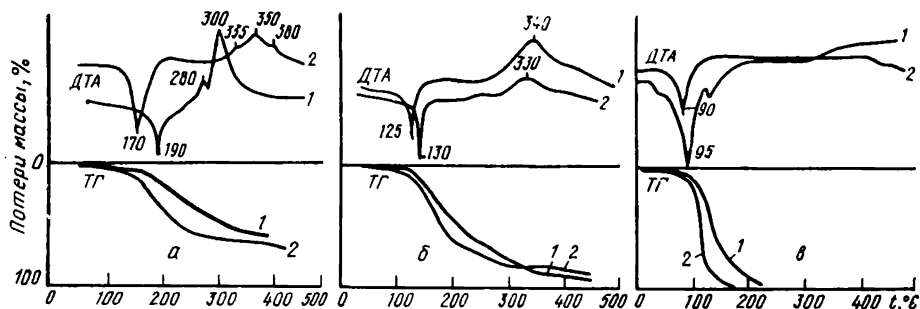
С. В. Волков, Л. Е. Миропольская, Л. А. Мельникова, Е. А. Мазуренко

Интерес к соединениям, способным к обратному парообразованию, обусловлен возможностью их использования в процессах массопереноса через паровую фазу: анализ и разделение соединений металлов методами фракционной сублимации или газовой хроматографии; получение пленок, покрытий и функциональных материалов осаждением из газовой фазы; получение металлов особой чистоты и др. В ряду соединений металлов, переходящих без разложения в паровую фазу (например, галогениды, алкоголяты, гидриды, карбонилы),  $\beta$ -дикетонатные комплексы отличаются простотой получения, невысокими температурами сублимации и разложения, достаточно высоким давлением пара в интервале температур 100—300°, нетоксичностью.

В настоящей работе изучено поведение комплексов Zr (IV) и Hf (IV) с различными  $\beta$ -дикетонами в газовой фазе. Синтез  $\beta$ -дикетонатов циркония и гафния, их свойства в твердом состоянии и поведение в водных растворах и органических растворителях исследованы в работах [1—3]. Известны два основных метода синтеза  $\beta$ -дикетонатов. Один из них основан на получении пентандионатов-2,4 металлов

из водных растворов [4] взаимодействием соли соответствующего металла и  $\beta$ -дикетона в нейтральной среде. Однако металлы подгруппы титана склонны к гидролизу и образованию нелетучих устойчивых оксо- и гидроксо соединений. Нами использована методика, описанная в работе [5].

Для синтеза применяли тетрагидриды циркония и гафния марок «ос. ч.». Растворителем служил абсолютный этиловый эфир. Были синтезированы комплексы Zr (IV) и Hf (IV) с пентандионом-2,4 (AA),



Дериватограммы пентандионов-2,4 (а), трифторпентандионов-2,4 (б) и гептафторпентандионов-4,6 (в): 1 — циркония; 2 — гафния.

1,1,1-трифторпентандионом-2,4 (ТФА) и 1,1,1,2,2,3,3-гептафторпентандионом-4,6 (ГФГД). Полученные соединения очищали перекристаллизацией и фракционной сублимацией. Они представляют собой кристаллические вещества белого цвета. Данные химического анализа приведены в табл. 1.

Термическую стабильность и летучесть синтезированных комплексов циркония и гафния исследовали на дериватографе Q-1500 МОМ в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин в интервале температур 25—500°, навески вещества 0,4—0,7 г.

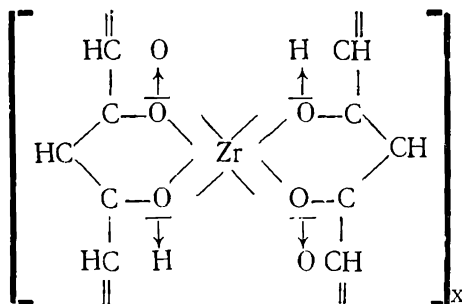
На дериватограммах тетракиспентандионата-2,4 циркония выявлен эндотермический эффект при 190° для циркония и 170° для гафния, сопровождающийся в обоих случаях потерей массы (рисунок, а). Температуры, при которых наблюдаются эти эндотермические пики, соответствуют температурам сублимации индивидуальных тетракискомплексам циркония и гафния. Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду комплексов в две стадии. На первой при 280° для пентандионата-2,4 циркония происходит отщепление двух лигандов с образованием промежуточного продукта, вероятно, полимерного строения, который при температуре выше 350° разлагается на газообразные продукты пиролиза и твердый диоксид циркония. Аналогичные данные

Т а б л и ц а 1

Металл*	Лиганд	Содержание элемента, %										Формула
		Металл		Углерод		Водород		Кислород		Фтор		
		вычислено	найде-но	вычислено	найде-но	вычислено	найде-но	вычислено	найде-но	вычислено	найде-но	
Zr	AA	18,68	18,51	49,28	49,00	5,74	6,00	26,28	25,64	—	—	Zr (AA) <sub>4</sub>
Zr	ТФА	12,94	12,80	34,13	34,87	2,27	2,95	18,20	—	32,43	33,09	Zr (ТФА) <sub>4</sub>
Zr	ГФГД	8,25	8,45	30,46	30,18	1,45	2,03	11,60	—	48,23	48,56	Zr (ГФГД) <sub>4</sub>
Hf	AA	38,01	38,15	41,81	41,50	4,87	5,00	22,29	22,05	—	—	Hf (AA) <sub>4</sub>
Hf	ТФА	22,53	22,43	30,37	30,12	2,02	2,71	16,20	—	28,86	29,06	Hf (ТФА) <sub>4</sub>
Hf	ГФГД	15,95	14,87	28,23	28,04	1,34	1,48	10,75	—	44,70	45,03	Hf (ГФГД) <sub>4</sub>

\* Металл:лиганд=1:4.

для пентандионата-2,4 циркония получены в работе [6], в которой показано, что при 350° в инертной атмосфере полимерные частицы вида



разрушаются с выделением диоксида циркония кубической модификации. Стабилизация этой высокотемпературной фазы достигается, очевидно, заполнением свободных полостей в кубической решетке диоксида циркония остатками углеродных цепей промежуточного полимерного комплекса. Термическое поведение пентандионата-2,4 гафния аналогично поведению этого комплекса циркония.

Таблица 2

Соединение	Сублимация	Полимеризация твердого остатка	Разложение	Соединение	Сублимация	Полимеризация твердого остатка	Разложение
	при температуре, °С				при температуре, °С		
Zr (AA) <sub>4</sub>	190	280	300	Hf (ГФА) <sub>4</sub>	125	—	340
Hf (AA) <sub>4</sub>	170	335	350	Zr (ГФГД) <sub>4</sub>	95	—	>320
Zr (ГФА) <sub>4</sub>	130	—	330	Hf (ГФГД) <sub>4</sub>	90	—	>310

Таблица 3

Отнесение частот	$\nu_{Zr(IV)}, \text{ см}^{-1}$					
	AA	ГФА		ГФА [3]	ГФГД	
	тв. ф.	тв. ф.	г. ф.	тв. ф.	тв. ф.	г. ф.
$\nu (M-O)$	430	425	430	495	425; 482	425; 48
$\pi (M-O)$	575	490; 575	490; 580	531; 592	578	580
$\delta (C-CH_3) + \nu (M-O)$	—	610	612	660	612	617
$\pi (C-H)$	865	—	—	—	—	—
$\nu (C-CF_3)$	—	735; 794; 865	738; 790; 880	745; 817	718; 753; 792	720; 75
$\nu (C-CH_3) + \nu (C \cdots O)$	935	958	969	1108	820	818
$\rho_r (CH_3)$	1030	—	—	—	—	—
$\delta (C-H)$	1195	—	—	—	—	—
$\pi (C-H)_{\text{фторир}}$	—	1015	1030	1138; 1157	970	990
$\nu (C \cdots C) + \nu (C-CH_3)$	—	1140	1190	1214	1015	1025
$\nu (CF_3)$	—	1380	1376	1257	1120	1120
$\delta (CH_3)$	1380	—	—	1362	1380	1370
$\delta (C-H) + \nu (C \cdots O)$	—	1470	1460	1439; 1541	1465	1465
$\nu (C \cdots C)$	1540	1535	1550	1567	1535	1535
$\nu (C \cdots O)$	1580; 1630	1630	1635	1623; 1644	1630	1630

Примечание. тв. ф.—твёрдая фаза, г. ф.—газсвая.

Термический распад трифторпентандионатов и гептафторгептандионатов циркония и гафния (рисунок, б, в) характеризуется кривыми ДТА более простого вида. Эндотермическим пикам соответствует потеря массы около 80—90 %. Это позволяет предположить, что комплексы переходят в газовую фазу в молекулярном виде, разлагаясь при дальнейшем повышении температуры до диоксидов циркония и гафния. Термические превращения комплексов приведены в табл. 2. В результате сопоставления полученных данных с литературными о летучести 1,1,1,5,5,5-гексафторпентандионатов-2,4 (ГФА) [2] и 2,2,6,6-тетраметилпентандионатов-3,5 (ДПМ) циркония и гафния [7] можно сделать вывод, что летучесть  $\beta$ -дикетонатов циркония и гафния увеличивается в ряду комплексов с лигандами: ДПМ < АА < ТФА < ГФА < ГФГД.

Введение атомов фтора в цепи лигандов приводит к повышенной летучести комплексов, а наличие более разветвленных заместителей в этом же положении, напротив, понижает летучесть. Очевидно, это можно объяснить тем, что замена атомов водорода на атомы фтора резко снижает вероятность радикальной рекомбинации углеродных цепей, что препятствует образованию промежуточных полимерных частиц.

Для комплексов циркония и гафния с гептафторгептандионом-4,6 нами были определены величины энтальпий испарения комплексов по методике [8] и рассчитана энтропия испарения. Определение проводили на хроматографе «Цвет-100» с катарометром. Для работы использовали стеклянные колонки ( $d=4$  мм,  $l=2$  м), заполненные хроматоном NAW с апиэзоном L (7 вес. %) в качестве неподвижной фазы. Газом-носителем служил гелий, скорость программирования  $V_1=40$  и  $V_2=24$  град/мин, изотермическая температура опыта  $135^\circ$ . Время удерживания комплексов фиксировали в трех опытах, из которых определяли  $\tau_{ср}$  для каждой выбранной скорости программирования температуры. Получены следующие значения: для Zr (ГФГД)<sub>4</sub>  $\Delta H_{исп} = 24,38$  кДж/моль,  $\Delta S_{исп} = 40,5$  кДж/моль·град; для Hf (ГФГД)<sub>4</sub>  $\Delta H_{исп} = 24,63$  кДж/моль,  $\Delta S_{исп} = 41,2$  кДж/моль·град.

$\nu_{Hf(IV)}, \text{ см}^{-1}$						
АА		ТФА		ГФА [3]	ГФГД	
тв. ф.	г. ф.	тв. ф.	г. ф.	тв. ф.	тв. ф.	г. ф.
430	427	428; 440	410; 432	495	427	428
545; 570	542; 570	495; 535; 582	535; 590	530; 593	575	570
660; 670	630; 665	615; 628	670	656	618	620
725; 760; 795	760; 770	—	—	—	—	—
—	—	745; 774; 812; 830	750; 810; 890	742; 814	722; 757; 794	710; 755; 788
944	935	984	985	1110	822	820
1034	1130	—	—	—	—	—
1192	1185	—	—	—	—	—
—	—	1055; 1170	1045; 1145	1138; 1158	978	970
1285	1255; 1282	1220; 1260	1250	1211	1021	1025
—	—	1340; 1380	1330; 1350	1261	1120	1122
1360; 1385; 1420	1375	1408	1405	1363	1380	1380
1470	1435	1490; 1510	1490; 1520	1444; 1542	1468	1470
1540	1538	1575	1578	1569	1540	1545
1603	1620; 1729	1680	1680; 1790	1623; 1646	1630	1640

Комплексы Zr (IV) и Hf (IV) с пентандионом, трифторпентандионом и гептафторгептандионом были изучены ИК-спектроскопически. По методике [9] были сняты ИК-спектры для всех комплексов в твердой (вазелиновое масло) и газовой фазах. Отнесение полос проводили согласно [10, 11] (табл. 3). Наиболее характерные изменения при переходе комплекса в газовую фазу происходят в области частот, относящихся к связям C—O, а также частот колебаний концевых —CH<sub>3</sub>- и —CF<sub>3</sub>-заместителей. Высокочастотный сдвиг ИК-полос связи C—O можно объяснить перераспределением электронной плотности в хелатном кольце, что, вероятно, связано с увеличением температуры. Уширение и расщепление полос поглощения концевых метильных и трифторметильных групп в лигандах летучих комплексов, видимо, обусловлены значительным уменьшением межмолекулярного взаимодействия индивидуальных молекул комплекса в паровой фазе.

Для изучения особенностей фрагментации данных комплексов, связанных с особенностями строения их молекул и природой металла, а также определения их чистоты, нами были сняты масс-спектры сублимированных пентандионатов-2,4 и трифторпентандионатов-2,4 Hf(IV). Оба соединения металлов в парогазовой фазе являются мономерными. Основным направлением фрагментации оказывается ступенчатое отщепление лиганда (табл. 4). Наиболее интенсивные пики — ML<sub>3</sub><sup>+</sup> (L — лиганд), ML<sub>2</sub><sup>+</sup>, ML<sup>+</sup>. Для пентандионата-2,4 наблюдаются и менее интенсивные пики ионов, таких как ML<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ML<sub>3</sub>—COOH<sup>+</sup>, ML<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ML<sub>2</sub>—COOH<sup>+</sup>, L—CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, M<sup>+</sup>. У трифторпентандионата гафния наряду с отщеплением лиганда происходит также ступенчатое отщепление фтора.

Таблица 4

<i>m/e</i>	<i>I</i> , % (70 эВ)	Вероятные ионы	<i>m/e</i>	<i>I</i> , % (70 эВ)	Вероятные ионы
Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>			Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		
521	3,2	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH <sup>+</sup>	791	6,3	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
491	2,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	717	22,0	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> —CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
476	100,0	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	698	2,8	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> —CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
422	1,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH <sup>+</sup>	648	100,0	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
392	1,0	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	554	24,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
377	5,2	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	535	3,3	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
179	1,0	Hf <sup>+</sup>	504	26,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —F <sup>+</sup>
114	1,0	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )—CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	485	3,2	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
100	15,0	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	351	7,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )—F <sup>+</sup>
Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>			332	21,4	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
860	8,7	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> —CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	222	28,0	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> —CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
841	4,5	Hf (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> —CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	179	8,0	Hf <sup>+</sup>
			154	53,5	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )—H <sup>+</sup>

Полученные данные, а также результаты работ [2, 12] по масс-спектрам Zr(IV) показывают определенное сходство распада под действием электронного удара с процессами термического распада, при котором образуются оксо- и карбоксосоединения циркония и гафния.

Таким образом, производные Zr(IV) и Hf(IV) с пентандионом-2,4, его фторированными аналогами, а также с гептафторгептандионом-2,4 являются легколетучими термостабильными соединениями. Температуры их сублимации лежат в интервале 90—190°. Область существования в газовой фазе без разложения на 50—280° выше температур субли-

лимацин. При дальнейшем нагреве они разлагаются, образуя продукты пиролиза органической части и оксиды или оксикарбиды металла. Указанные свойства и простота синтеза позволяют считать  $\beta$ -дикетонатные комплексы циркония и гафния перспективными соединениями для газотранспортных реакций, например для низкотемпературного синтеза неорганических соединений в виде порошков, покрытий, композиционных материалов.

1. *Pinnaviaia T. J., Fay R. C.* Preparation and properties of some-and seven-coordinate halo(acetylacetonato)complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV).— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 3, p. 502—508.
2. *Chaittoraj S. C., Lynch C. T., Mazdiyasi K. C.* Hexafluoroacetylacetonates of zirconium and hafnium.— *Ibid.*, 1968, 7, N 12, p. 2501—2505.
3. *Morris M. L., Moshier R. W., Sievers R. E.* Infrared spectra of metal chelate compounds of hexafluoroacetylaceton.— *Ibid.*, 1963, 2, N 2, p. 411—412.
4. *Larsen E. M., Terry G., Leddy J.* The preparation and properties of zirconium and hafnium chelates of certain  $\beta$ -diketones.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, N 20, p. 5107—5111.
5. *Gas phase chromatography of metal chelates of acetylaceton, trifluoroacetylaceton, and hexafluoroacetylaceton* / R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier.— *Inorg. Chem.*, 1963, 2, N 4, p. 693—698.
6. *Строение, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов* / О. Н. Суворова, В. В. Кутырев, В. А. Варюхин, Г. А. Домрачев.— М.: Наука, 1981.— 322 с.
7. *Мишин В. Я., Рубцов Е. М., Исупов В. К.* Термическое поведение диниволонлметанатов актинидов.— *Радиохимия*, 1980, 22, № 5, с. 733—738.
8. *Волков С. В., Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н.* Газохроматографическое определение термодинамических характеристик ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов в газовой фазе.— *Укр. хим. журн.*, 1978, 44, № 6, с. 570—573.
9. *Волков С. В., Мазуренко Е. А., Железнова Л. И.* Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов.— М.: Наука, 1982.— 264 с.
10. *Накомото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
11. *Fay R. C., Pinnaviaia T. J.* Infrared and Raman spectra of some six-, seven-, and eight-coordinate acetylacetonato complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV).— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 3, p. 508—514.
12. *Tsuge S., Leary J. J., Isenhour T. L.* Preparation of zirconium  $\beta$ -diketonate complexes from zirconium ores.— *Analyt. Chem.*, 1973, 45, N 1, p. 198—200.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
17.09.82

УДК 546.56—386.07+546.47—386.07:547.29

## СИНТЕЗ АМИНОКАРБОКСИЛАТОВ Cu (II) и Zn (II) И ИХ СВОЙСТВА

А. И. Присяжнюк, О. И. Джамбек

Синтезу комплексных соединений на основе карбоксилатов металлов с азотсодержащими органическими лигандами посвящен ряд работ [1—4]. Была изучена термическая устойчивость этого класса соединений, которая существенно зависит от природы комплексообразователя; их термическое разложение происходит, как правило, при более низкой температуре, чем соответствующих карбоксилатов металлов [5—8].

Исходными карбоксилатами для синтеза комплексных соединений являлись  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые дегидратировали в вакууме при температуре 363 К [9]. Аммиачные комплексы синтезировали, пропуская газообразный аммиак через диметилформамидные растворы карбоксилатов соответствующих металлов. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, эфиром и высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для идентификации полученных соединений использовали химический, термогравиметрический анализы и ИК-спектроскопию. Медь