СП
3513 Ин

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Ю.Г. ПОДЗОЛКО

"РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА ОКСОХЛОРИДОВ ВОЛЬФРАМА /У1/"

Автореферат
диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители –
доктор химических наук
Ю.А. Буслаев
кандидат химических наук
А.А. Кузнецова

Москва – 1968

БИБЛИОТЕКА
химической литературы
Академии Наук СССР

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со связями металл-кислород представляют значительный интерес в химии высокомолекулярных соединений, так как исследования гетероатомных цепей молекул, пожалуй, можно отнести к основному направлению в химии неорганических полимеров.

Как правило, в оксогалогенидах переходных металлов 1У-У1 групп (а, особенно, это относится к оксохлоридам) существуют цепочки связей ...., МОМО ...., и исследование особенностей соединений со связями пере: дный металл-кислород привлекают в настоящее время внимание химиков-неоргаников. Предполагается, что на этом пути можно получить важные сведения о характере связей лигандов с "иловыми" группами и их реакционной способности. В этом отношении интересен вольфрам, для которого характерно образование полимерных соединений с цепочками вольфрам-кислород. В последнее время в литературе стали появляться работы по синтезу азотсодержащих соединений вольфрама . Однако, известно лишь небольшое число исследований посвященных получению соединений, содержащих одновременно связи вольфрам-кислород и вольфрам-азот. Для синтеза такого типа соединений целесообразно, по-видимому, изучить реакции оксогалогенидов вольфрама с различными азотсодержащими аддендами. В литературе исключительно мало работ посвящено исследованию взаимодействия оксогалогенидов переходных металлов с жидким аммиаком и алкиламинами в то время как эти реакции довольно широко изучены для галогенидов переходных металлов.

Целью настоящей работы явилось:

1. Исследование реакций оксохлоридов вольфрама (У1) - $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с аммиаком и некоторыми первичными, вторичными и третичными алифатическими аминами, выделение продуктов реакций и установление их состава.

2. Представлялось интересным обратить внимание на изменение характера связи вольфрам-кислород при замене

Ордена Ленина институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Защита предполагается в октябре месяце 1968г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 20 августа 1968г.

/Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

/М.А. Глушкова/

атомов хлора в оксохлоридах на амино- или алкиламино-группы, а также выяснить особенности присоединения этих групп к вольфраму.

3. Важно было также изучить продукты пиролиза синтезированных соединений с целью возможности их применения в качестве химически и термически устойчивых веществ.

Синтезированные соединения предполагалось исследовать химическим, рентгенофазовым, термическим, термографическим и ИК-спектроскопическими методами. В некоторых случаях были привлечены такие физико-химические методы, как ПМР-спектроскопия, магнитная восприимчивость, электропроводность и эбулиоскопия.

Взаимодействие $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с жидким аммиаком

Реакции $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с аммиаком проводили в приборе типа Сокслета, конденсируя жидкий аммиак на оксохлорид, находящийся на фильтре прибора. В обоих случаях взаимодействие протекало весьма энергично. В результате реакции с жидким аммиаком образуется соединение, которое согласно данным элементарного анализа имеет состав: $WOCl(NH_2)_3$

WO_2Cl_2 реагирует с жидким аммиаком, образуя соединение состава $WO_2(NH_2)_2$. В спектрах этих соединений обнаружены полосы при 1615, 1270-1280 см$^{-1}$, которые следует отнести к деформационным колебаниям координированного аммиака. Наличие в указанных соединениях координированного аммиака можно понять лишь, предположив, что в процессе сольволиза два атома хлора замещаются на имидогруппу / $=NH$ /. Следовательно, в процессе аммонолиза оксохлоридов вольфрама более вероятно образование имидо соединений состава $WOClNHNH_2NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$, а не амидопроизводных $WOCl(NH_2)_3$ и $WO_2(NH_2)_2$. К сожалению, однозначное решение о присутствии или отсутствии имидогрупп на основании данных ИК-спектров осложняется тем, что к настоящему времени спектры веществ со связями $N-H$ / $=NH$, $-NH_2$ /

изучены крайне недостаточно. Однако, предположение о том, что в процессе аммонолиза оксохлоридов вольфрама возможно образование имидосоединений состава $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$, как нам кажется, в дальнейшем подтверждается реакциями с алкиламинами: при сольволизе диоксодихлорида вольфрама как первичными, так и вторичными аминами, образуется соединение только одного состава WO_2NR, т.е. наблюдается замещение двух атомов хлора на одну группу $=NR$.

Полученные продукты аммонолиза представляют собой рентгеноаморфные порошки, легко гидролизующиеся на воздухе, не растворимые в жидком аммиаке и обычных органических растворителях, разлагающиеся кислотами и щелочами.

ИК-спектры $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$ очень сходны между собой, что, по-видимому, указывает на наличие сходства в строении этих соединений. В спектрах наблюдается широкая полоса в области 900–500 см$^{-1}$. Сравнение спектров дейтерированного и недейтерированного образцов /$WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WOClND\,ND_2 \cdot ND_3$/ показывает, что эта полоса не смещается при дейтерировании и, следовательно, ее нельзя отнести к деформационным колебаниям связи N –H. Учитывая ширину и положение указанной полосы, можно отнести ее к колебаниям бесконечных цепей .... WOWO ...., констатировав тем самым присутствие таких цепей в соединении состава $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$. Исходя из аналогии в спектрах, можно предположить наличие цепей .... WOWO .... и в соединении $WO_2NH \cdot NH_3$.

Исследование термической устойчивости продуктов аммонолиза состава $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$ показало, что нагревание на воздухе свыше 300° приводит к их разложению до трехокиси вольфрама. Пиролиз $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$ в инертной атмосфере или вакууме при температурах 145–208° приводит к отщеплению аммиака от имидосоединений, а в ре-

зультате повышения температуры до 600° образуется соединение нового класса оксонитрид вольфрама – WON Полученный оксонитрид вольфрама представляет собой рентгеноаморфный порошок черного цвета, нерастворимый ни в одном из обычных инертных органических растворителей, устойчивый по отношению к воде, концентрированным кислотам / HCl, HNO_3, H_2SO_4, HF / и щелочам. WON разлагается лишь при длительном кипячении в концентрированной серной кислоте с добавлением перекиси водорода. По своей термической устойчивости на воздухе оксонитрид вольфрама сходен с известным оксонитридом фосфора. На воздухе он разлагается лишь при температуре выше 500°. ИК-спектр WON указывает на его полимерный характер: в спектре присутствует широкая полоса в области 1050–450 $см^{-1}$ и нет узких интенсивных полос поглощения в той же области. Следовательно, присутствие изолированных двойных связей $W=O$ и тройных связей $W\equiv O$ исключается, так что в соединении имеются бесконечные цепи, в которых каждый атом кислорода и азота связан с несколькими атомами вольфрама.

По данным ИК-спектров трудно сказать какие именно цепи присутствуют: .... WOWO .... и .... WNWN .... или смешанные цепи. Однако, учитывая, что это вещество получено из соединений/ $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$ / с уже имеющимися связями .... WOWO .... для оксонитрида вольфрама можно представить слоистое строение с цепями .... WOWO .... и .... WNWN .... в плоскостях. Полученный оксонитрид вольфрама диамагнитен, что указывает на возможность образования связей металл–металл. Измерение электросопротивления порошкообразного WON показало, что в области температур от 20 до 700° оно обладает полупроводниковыми свойствами.

Проведены исследования по выращиванию монокристаллов WON методом транспортных реакций. Были изучены условия переноса в зависимости от температуры и

концентрации носителя / NH_4Cl /. Получены монокристаллы WON золотисто-желтого цвета с металлическим блеском. Монокристаллы оксонитрида вольфрама отличаются еще большей химической и термической инертностью по сравнению с порошкообразным WON. Удельный вес монокристаллов WON, определенный гидростатическим способом, равен 10,93 г/см^3, микротвердость по шкале Мооса, определенная на приборе ПМТ-3 равна 8,4. Показатели преломления по методу П. Друде, равны N_{max} = 1,72 ± 0,08 и N_{min} = 1,39 ± 0,03. Для кристаллов найдена тетрагональная структура, параметры ячейки которой

$$a = 9{,}80\ \text{Å}$$
$$c = 5{,}62\ \text{Å}$$
$$Z = 12{,}0.$$

Взаимодействие $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с первичными и вторичными алкиламинами

Были изучены реакции $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с монометил-, моноэтил-, монопропил-, диметил- и диэтиламинами (в избытке аминов).

Во всех случаях наблюдается тенденция к замещению двух атомов хлора на одну группу $=NR$, с образованием двойной связи вольфрам-азот. Следствием этого явилось образование одинаковых продуктов при взаимодействии WO_2Cl_2 как с первичными, так и со вторичными алкиламинами. Так при реакции WO_2Cl_2 с монометил- и диметиламинами образуется соединение состава WO_2NCH_3, а при взаимодействии с моноэтил- и диэтиламинами конечным продуктом является соединение состава $WO_2NC_2H_5$.

В результате сольволиза $WOCl_4$ происходит замещение только трех атомов хлора, что приводит к образованию соединений, содержащих два различных типа связи вольфрам-азот / $W=N$ и $W-N$ /. В случае реакций с первичными алкиламинами получены соединения состава- $WOClNRNHR$, где $R=$ Me-, Et- и Pr^n- а

при взаимодействии со вторичными аминами выделены соединения состава - $WOClNRNR_2$ где $R = Me$- и Et-.

Соединения $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$ на воздухе гидролитически неустойчивы. Все алкиламиносоединения, за исключением $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOClNC_3H_7NHC_3H_7$ представляют собой рентгеноаморфные порошки. Из синтезированных соединений лишь $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOClNC_3H_7NHC_3H_7$ растворимы в хлороформе, а $WOClNC_2H_5N(C_2H_5)_2$ и $WO_2NC_2H_5$ в диэтиламине.

В синтезированных соединениях состава $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$ методом ПМР установлено наличие двух типов связи вольфрам-азот / $W=N$ и $W-N$ /.

Таблица 1

Величина химических сдвигов ПМР 5% раствора $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ в хлороформе

Группа	Величина химич. сдвига
$-CH_3$	8,9
$(HN)-CH_2-$	7,1
$-NH-$	5,4
$(=N)-CH_2-$	2,7

Резонансный сигнал от метиленовой группы при азоте, связанном с вольфрамом двойной связью, сдвинут в область более слабого поля, так как двойная связь между азотом и вольфрамом в молекуле соединения вызывает смещение электронной плотности от азота к вольфраму и протоны метиленовой группы в этом случае оказываются менее экранированными, чем протоны метиленовой группы при азоте, связанном с вольфрамом одинарной связью.

Наличие в соединениях состава $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$ двух различных типов связи вольфрам-азот проявляется также при реакциях этих соединений со спиртом. Ранее Брэдли исследовал взаимодействие алкиламинопроизводных титана с C_2H_5OH и установил, что все алкиламиногруппы легко замещаются на алкоксигруппы. Этот процесс оказался необратимым и все попытки ввести алкиламиногруппы в алкоксисоединения были безуспешными. На основании этого Брэдли высказал предположение о большей химической прочности связи переходный металл-кислород по сравнению со связями переходный металл-азот. Представлялось интересным выяснить, является ли это предположение справедливым и в отношении связи $W=N$.

При реакциях производных первичных аминов состава $WOClNRNHR$ с этиловым спиртом происходит одновременный сольволиз по связям $W-Cl$ и $W-NHR$ и образуется алкиламиноалкоксисоединение состава $WONR(OC_2H_5)_2$. При взаимодействии производных вторичных аминов состава $WOClNRNR_2$ с этиловым спиртом реакция идет вначале с образование алкиламинохлоралкоксисоединения $WOClNROC_2H_5$ а затем образуется соединение того же состава, что и при реакциях производных первичных аминов - $WONR(OC_2H_5)_2$. Группа $=NR$ и в этих реакциях спиртом не вытесняется.

Были проведены опыты с целью ввести группу $=NR$ в алкоксисоединение вольфрама состава $WO(OC_2H_5)_4$. При кипячении в течение трех часов в диэтиловом амине было выделено соединение состава $WONC_2H_5(OC_2H_5)_2$. Таким образом, было установлено, что группа $=NR$ может быть введена в состав алкоксисоединения аминолизом двух алкоксигрупп.

Соединения состава WO_2NR, где $R = Me-, Et, Pr^n-$, в тех же условиях со спиртом не взаимодействуют.

ИК-спектры поглощения всех синтезированных алкиламиносоединений сходны между собой, а в области от 900 до 500 $см^{-1}$ они имеют много общего со спектрами

продуктов аммонолиза. Условно спектры продуктов аминолиза можно разделить на следующие области:

1. Область при 4000–2000 $см^{-1}$. В этой области имеются полосы при 2850–2760 $см^{-1}$, перекрывающиеся полосами вазелинового масла и относящиеся к валентным колебаниям C–H связей.

В спектрах продуктов реакций $WOCl_4$ с первичными аминами состава $WOClNRNHR$ содержатся полосы малой интенсивности при 3210 $см^{-1}$, которые отнесены к валентным колебаниям связей N –H алкиламиногрупп. Обычно полосы, характерные для валентного колебания связей N –H в аминах, проявляются в области 3500–3300 $см^{-1}$. Смещение полосы до 3210 $см^{-1}$ объяснено наличием водородных связей.

2. Область при 2000–1000 $см^{-1}$. В этой области, помимо полос, перекрываемых полосами вазелинового масла, имеются полосы при 1670–1580 $см^{-1}$ и 1300 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям C–H связей, (а также N –H связей в случае производных первичных аминов). Кроме того, имеются полосы при 1200 $см^{-1}$, 1100 и 1050 $см^{-1}$, которые, видимо, относятся к валентным ассимметричным колебаниям C– N связей. К сожалению, строгое отнесение полос C– N связей в случае алифатических аминов и их производных практически не имеет смысла вследствие широкого интервала частот, в который они попадают с полосами многих других типов колебаний скелета.

3. Область 1000–500 $см^{-1}$. В этой области во всех спектрах наблюдается широкая сложная полоса от 900 до 500 $см^{-1}$.

Исходя из того, что спектры продуктов аммонолиза и аминолиза сходны в этой области, а также учитывая, что в спектрах продуктов аммонолиза широкая полоса при 900–500 $см^{-1}$ относится к колебаниям бесконечных цепей .... WOWO ...., предполагается наличие мостиковых связей .... WOWO .... повышенной кратности и в алкиламиносоединениях.

В спектрах всех соединений, в том числе и в спектрах продуктов аммонолиза, имеется полоса при 970 – 950 $см^{-1}$, которая отнесена к колебаниям двойных связей вольфрам-азот.

4. Область 500–400 $см^{-1}$. В этой области наблюдаются полосы колебаний связей W-Cl и C–C.

Были определены молекулярные веса $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOClNC_3H_7NHC_3H_7$ в хлороформе эбулиоскопическим методом. Молекулярный вес первого соединения равен 2900 (n = 9), а второго – 2100 (n = 6). Эти результаты находятся в соответствии с данными ИК-спектров, также указывающими на полимерный характер алкиламиносоединений. Уменьшение степени полимеризации монопропиламинового производного по сравнению с моноэтиламиновым производным находится в соответствии со степенью растворимости этих продуктов в хлороформе. Так соединение $WOClNC_3H_7NHC_3H_7$ растворимо в хлороформе заметно лучше, чем $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$. Это наблюдение позволяет предположить еще большую степень полимеризации рентгеноаморфного монометиламинового производного, нерастворимого в органических растворителях.

При нагревании на воздухе все продукты аминолиза при температуре 350° разлагаются до трехокиси вольфрама. При пиролизе в инертной атмосфере или вакууме они сначала разлагаются с образованием соединений нестехиометрического состава, а затем при 450–500° разлагаются до двуокиси вольфрама. На термограммах продуктов аминолиза наблюдаемые эффекты, как правило, охватывают широкие области температур, что связано с полимерным характером исследуемых соединений. В связи с этим наблюдаемые эффекты на термограммах не отражают ступенчатого характера разложения исследуемых алкиламиносоединений. Однако, анализы образцов, полученных при различных температурах, охватываемых эндоэффектом, показывают, что процесс термического разложения алкиламиносоединений идет ступенчато. При пиролизе соединений

состава $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$ вначале происходит отщепление групп $-NHR$ или $-NR_2$ соответственно, а уже затем групп $=NR$. Разложение соединений состава WO_2NR наступает при более высоких температурах, чем в случае соединений состава $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$, содержащих помимо более термически устойчивых групп $=NR$ также группы $-NHR$ или $-NR_2$ соответственно.

Взаимодействие $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с третичными алкиламинами

Были исследованы реакции $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с триметил- и триэтиламинами. Реакции оксохлоридов вольфрама /УI/ с третичными алкиламинами, в отличие от ранее описанных с первичными и вторичными протекали медленно. Так реакция $WOCl_4$ с триметиламином не идет даже при кипячении /+4°/. Реакцию удается провести лишь при выдержке суспензии оксотетрахлорида вольфрама в жидком триметиламине в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Состав образующегося соединения – $WOCl_4 \cdot N(CH_3)_3$

Взаимодействие WO_2Cl_2 с триметиламином, хотя и протекает медленно, но все же значительно быстрее, чем в случае с $WOCl_4$. При кипячении диоксодихлорида вольфрама в триметиламине образуется соединение состава $WO_2Cl_2 \cdot 0,5N(CH_3)_3$

Соединение такого же состава получено при выдержке WO_2Cl_2 в жидком $N(CH_3)_3$ в запаянной ампуле в течение нескольких месяцев.

Реакция $WOCl_4$ с триэтиламином начинается лишь при нагревании до температуры кипения амина (89,5°) с образованием соединения состава $WOCl_4 \cdot N(C_2H_5)_3$

WO_2Cl_2 реагирует с триэтиламином при комнатной температуре медленно. Реакция значительно ускоряется при нагревании до температуры кипения амина. При этом образуется соединение состава – $WO_2Cl_2 \cdot 0,5N(C_2H_5)_3$

Окислительное число вольфрама во всех синтезированных соединениях по данным титрования с 0,1 н раство-

ром $KMnO_4$ равно 6, что указывает на отсутствие восстановления металла в процессе реакции с третичными алкиламинами.

Штрихрентгенограммы всех синтезированных соединений отличаются от штрихрентгенограмм исходных хлорокисей, что показывает полноту взаимодействия исходных компонентов. Соединения состава $WOCl_4 \cdot NR_3$ /R: Me-, Et-/ гидролитически крайне неустойчивы, в то время как соединения $WO_2Cl_2 \cdot 0{,}5NR_3$ /R: Me-, Et-/ не изменяются по составу при выдержке на воздухе в течение суток.

Интерес вызывает образование дробных аддуктов при реакции WO_2Cl_2 с третичными алкиламинами. В литературе известны случаи образования аддуктов с дробным содержанием амина в молекуле. Так при реакции $NbCl_4$ с избытком триэтиламина были получены аддукты с соотношением галогенида к амину меньше единицы – $NbCl_4 \cdot 0{,}9N(C_2H_5)_3$ и $NbCl_4 \cdot 0{,}3N(C_2H_5)_3$

Следует отметить значительную химическую прочность связи $W-N$ в синтезированных аддуктах ($WOCl_4 \cdot NR_3$ и $WO_2Cl_2 \cdot 0{,}5NR_3$). Например, в соединениях состава $WO_2Cl_2 \cdot 0{,}5NR_3$ амин не вытесняется избытком спирта, а при взаимодействии с водой наблюдается гидролиз с замещением хлора, тогда как связь вольфрам–азот при этом не затрагивается. В случае аддуктов $WOCl_4 \cdot NR_3$ реакции со спиртом прежде всего, идут с замещением хлора, и лишь в большом избытке спирта соединение разлагается с выделением амина.

Пиролиз синтезированных аддуктов на воздухе приводит к разложению их до трехокиси вольфрама. При нагревании в инертной атмосфере или в вакууме до 400° они разлагаются до двуокиси вольфрама.

ВЫВОДЫ

1. Исследование взаимодействия оксохлоридов вольфрама $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 с аммиаком показало, что реакция сопровождается аммонолизом по связям вольфрам-хлор. В соответствии с данными ИК-спектроскопии, указывающими на присутствие в молекулах продуктов аммонолиза координированного аммиака, можно полагать, что аммонолиз оксохлоридов вольфрама $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 протекает с образованием имидосоединений состава $WOClNHNH_2 \cdot NH_3$ и $WO_2NH \cdot NH_3$.

2. При реакциях WO_2Cl_2 с первичными и вторичными алифатическими аминами наблюдается тенденция к замещению двух атомов хлора на $=NR$ группу, что приводит к образованию соединений состава WO_2NR. Аминолиз $WOCl_4$ в среде первичных и вторичных алкиламинов связан с замещением трех атомов хлора и образованием соединений, содержащих два типа связи вольфрам-азот-двойную / $W=NR$ / и одинарную / $W-NHR$ или $W-NR_2$ /. Наличие в соединении $WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ двух различных типов связи вольфрам-азот было подтверждено исследованием ПМР-спектра раствора этого соединения в хлороформе.

3. Изучены реакции соединений $WOClNRNHR$ и $WOClNRNR_2$ с этиловым спиртом. Установлено, что группы $-NHR$ и $-NR_2$ легко замещаются на алкоксигруппу, а группа $=NR$ спиртом не вытесняется. Это позволило синтезировать соединения нового класса, содержащие алкокси- и алкиламиногруппы / $WOClNROC_2H_5$ и $WONR(OC_2H_5)_2$

Проведено замещение этоксигрупп тетралкоксиоксовольфрама $WO(OC_2H_5)_4$ в среде диэтилового амина и получено соединение состава $WONC_2H_5(OC_2H_5)_2$. Соединения состава WO_2NR со спиртом не взаимодействуют.

4. Установлен полимерный характер продуктов аминолиза. Определение молекулярных весов соединений

$WOClNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOClNC_3H_7NHC_3H_7$ в хлороформе эбулиоскопическим методом показало, что молекулярный вес первого из них равен 2900 ($n = 9$), а молекулярный вес второго составляет 2100 ($n = 6$). Наличие в ИК-спектрах синтезированных соединений широкой полосы в области 900–500 $см^{-1}$ указывает, на то , что в соединениях имеются цепочечные связи .... WOWO .... повышенной кратности.

5. Показано, что при взаимодействии оксохлоридов вольфрама с третичными алкилкаминами образуются аддукты состава $WOCl_4 \cdot NR_3$ и $WO_2Cl_2 \cdot 0,5NR_3$ где R = Me- , Et-, причем связь вольфрам-азот в этих соединениях отличается достаточной прочностью. Соединения $WO_2Cl_2 \cdot 0,5NR_3$ со спиртом не взаимодействуют, а при реакциях их с водой наблюдается гидролиз с отщеплением хлора. Взаимодействие со спиртом соединений состава $WOCl_4 \cdot NR_3$ проходит с замещением хлора на алкоксигруппы в то время, как амин не вытесняется.

6. Нагревание продуктов аммонолиза и аминолиза на воздухе приводит к их разложению до трехокиси вольфрама.

При пиролизе в инертной атмосфере или в вакууме алкиламиносоединения разлагаются до двуокиси вольфрама, а продукты аммонолиза переходят в оксонитрид вольфрама WON стехиометрического состава. Оксонитрид вольфрама отличается большой химической и термической устойчивостью. Методом транспортных реакций получены монокристаллы WON.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Ю.А. Буслаев, А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко- Ж. Неорганич.материалы, 1, № 6, 903 /1965/.
2. Ю.Я. Харитонов, Ю.А. Буслаев, А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко-, Л.Ф. Трофимова. Ж. Неорганич. материалы. 11, № 2, 321 /1966/.
3. Ю.А. Буслаев, А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко - Ж. Неорганич.материалы, Ш, № 9, 1669 /1967/.
4. Ю.А. Буслаев, А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко - Ж. Неорганич.материалы, 1У, № 5, 714 /1968/.
5. А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко, Ю.А. Буслаев - Ж. Неорганич. материалы, 1У/1968/ (в печати).
6. А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко, Ю.А. Буслаев Ж. Неорганич.химия, ХШ (1968) (в печати).
7. Ю.А. Буслаев, А.А. Кузнецова, Ю.Г. Подзолко - Тезисы докладов на Научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию ИОНХ, стр. 86 (1968).

Результаты работы были доложены на конференции младших научных сотрудников ИОНХ 1965 г. и на научной конференции по неорганической химии, посвященной 50 - летию ИОНХ (Москва, май 1968 г.).

Т 11933, ротапринт онти-вниикп, з. 260, тир. 150 экз.