

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.774:547.442.3

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА  $\text{Mo}(\text{acac})_3$ А.Ю. Леднева<sup>1</sup>, С.Б. Артёмкина<sup>1,2</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1</sup>, В.Е. Фёдоров<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ledneva@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 июня 2014 г.

Предложен метод синтеза комплекса  $\text{Mo}(\text{acac})_3$  и методом РСА установлена его кристаллическая структура: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 19,7538(5)$ ,  $b = 7,4821(2)$ ,  $c = 34,6190(8)$  Å,  $\beta = 96,8055(12)^\circ$ ,  $V = 5080,6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ . Соединение исследовано методом термогравиметрического анализа, показано, что результатом разложения является  $\text{MoO}_3$ .

DOI: 10.15372/JSC20150531

**Ключевые слова:** молибден, ацетилацетон, синтез, кристаллическая структура, термический анализ.

Получение тонких пленок металлов и их оксидов / сульфидов является актуальной и важной задачей современной химии. Одним из широко известных методов получения тонких пленок является MO CVD. Этот процесс активно используется для получения пленок различного состава и практически для любых металлов [1]. Наиболее удобными прекурсорами для процесса MO CVD являются летучие молекулы, в составе которых имеется набор необходимых атомов в приемлемом стехиометрическом отношении, обеспечивающих получение целевого продукта [2]. Известно, что наиболее перспективным классом соединений для MO CVD являются хелатные комплексы металлов с  $\beta$ -дикетонатными лигандами и с их фторированными производными [3–7].

Молибден, его оксиды и халькогениды представляют большой интерес в микроэлектронике. Для получения тонких пленок методом MO CVD были исследованы свойства летучего гексакарбонила молибдена [8] и тиоморфолиновых производных [9]. В Кембриджской базе структурных данных известны примеры комплексов молибдена, полученные в реакциях с ацетилацетоном ( $\text{Hacac}$ ) и его фторированным производным ( $\text{Hfacac}$ ): моноядерные  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  [10],  $\text{Mo}(\text{acac})_2(\text{NO})_2$  [11], биядерные  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{Hfacac})_2$  [12], трехъядерные  $\text{M}_3\text{Q}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ,  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{O}$ ) [13–15]. Однако примеров подобных комплексов немного, также мало известно о термическом поведении таких комплексов. Поэтому разработка методов получения тонкопленочных материалов на основе соединений молибдена является важным направлением материаловедения. В данной работе предложен метод синтеза комплекса молибдена с ацетилацетоном и исследована его термическая устойчивость.

**Синтез.** Навеску  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  (0,130 г, 0,3 ммоль) растворяли в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , добавляли 2 мл ацетилацетона и перемешивали в течение 12 ч без нагрева. Образовались темно-красные игольчатые кристаллы  $\text{Mo}(\text{acac})_3$  (соединение **1**). Выход продукта (по молибдену) близок к количественному. EDS:Mo:O = 1:6,04. ИК спектр: присутствуют все полосы, относящиеся к координированному ацетилацетону 410, 447, 458, 541, 557, 598, 665, 678, 781, 810, 908, 939, 958, 1024, 1083, 1192, 1271, 1357, 1427, 1517, 1565, 2921, 2962, 2994, 3430  $\text{cm}^{-1}$ .

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры  $\text{Mo}(\text{acac})_3$ 

Эмпирическая формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{MoO}_6$
Молекулярная масса, г/моль	393,26
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	19,7538(5), 7,4821(2), 34,6190(8)
$\beta$ , град.	96,8055(12)
$V, \text{Å}^3$	5080,6(2)
$Z$	12
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,542
$\mu, \text{мм}^{-1}$	6,563
$F(000)$	2412,0
Область сбора данных по $2\theta$ , град.	5,14—135,32
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 23, -8 \leq k \leq 8, -41 \leq l \leq 41$
Измерено / независ. отражений	29193 / 8917 ( $R_{\text{int}} = 0,0313, R_{\sigma} = 0,0313$ )
GOOF (все отражения)	1,025
Окончательные факторы уточнения [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0279, wR_2 = 0,0675$
Окончательные факторы уточнения (все отражения)	$R_1 = 0,0336, wR_2 = 0,0699$
Остаточная электронная плотность (мин / макс), $\text{e}/\text{Å}^{-3}$	0,39 / -0,55

**Рентгеноструктурный анализ.** Дифракционное исследование игольчатого кристалла темно-красного цвета размером  $0,156 \times 0,055 \times 0,026$  мм выполнено при температуре 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker DUO, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором ( $\text{CuK}\alpha, \lambda = 1,54178 \text{ Å}$ ). Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL (см. таблицу). Координаты атомов и полные таблицы геометрических характеристик кристаллической структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных ([www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)) под кодом CCDC 1009713 и также могут быть получены у авторов.

**Обсуждение результатов.** Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/c$ . В элементарной ячейке структуры комплекса **1** содержатся три независимых атома молибдена, расположенных в общих позициях. Каждый атом молибдена окружен тремя хелатирующими ацетилацетонатными лигандами (КЧ молибдена равно 6). Атом молибдена, два атома кислорода и три атома углерода ацетилацетонатного лиганда образуют практически плоский шестичленный цикл (рис. 1). Значения углов между плоскостями трех таких циклов в молекуле составляют  $117,1(1)$ — $123,5(2)^\circ$ . Ранее в работе [16] был структурно охарактеризован комплекс аналогичного состава  $\text{Mo}(\text{acac})_3$ , в независимой части структуры которого содержится всего одна молекула с симметрией, приближенной к  $D_3$ . В отличие от ранее описанного, в элементарной ячейке структуры комплекса **1** содержится три независимые искаженные молекулы  $\text{Mo}(\text{acac})_3$ , при этом увеличиваются параметры и объем элементарной ячейки. Такая упаковка не характерна для большинства известных ацетилацетонатных комплексов состава  $\text{M}(\text{acac})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Tl}$ ) [17], однако была найдена в комплексе молибдена с гексафторпроизводным ацетилацетона  $\text{Mo}(\text{Hf}\text{acac})_3$  [18]. Вероятно, различие в упаковках вызвано различиями в условиях кристаллизации: соединение **1** было закристаллизовано из водного маточного раствора, а комплекс, описанный в [16], — из горячего этанола.

Средние расстояния  $\text{Mo—O}$  в октаэдре  $\text{MoO}_6$  равны  $2,072 \text{ Å}$ . Расстояния  $\text{C—C}$  и  $\text{C—O}$  составляют  $1,443$  и  $1,278 \text{ Å}$ . Подобные расстояния являются типичными для ацетилацетонатных комплексов и комплексов, содержащих связь  $\text{Mo—O}$ .

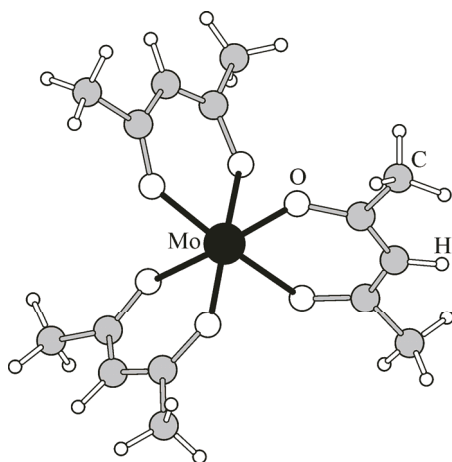


Рис. 1. Структура молекулы  $\text{Mo}(\text{acac})_3$  в кристаллической структуре **1**

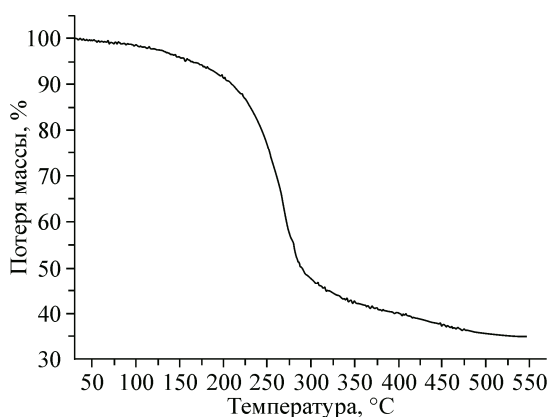


Рис. 2. Кривая потери массы соединения **1** при нагревании в атмосфере гелия

**Результаты термогравиметрического анализа (ТГА).** Для соединения **1** была записана кривая потери массы (рис. 2) при нагревании со скоростью 10 град./мин в токе гелия 30 мл/мин. Термограмм имеет одну ярко выраженную ступень в интервале от 200 до 350 °С. Остаточная масса при температуре 550 °С составляет 36,34 %, что соответствует конечной формуле продукта разложения  $\text{MoO}_3$ . По результатам EDS соотношение  $\text{Mo}:\text{O} = 1:3,4$ . Таким образом, полученное соединение разлагается до триоксида молибдена, но при этом не переходит в газовую фазу. Подобное свойство можно объяснить наличием большого количества слабых межмолекулярных взаимодействий  $\text{CH}\dots\text{O}$  между лигандами соседних молекул. Средние расстояния  $\text{CH}\dots\text{O}$  составляют 3,2—3,5 Å. Подобные водородные связи  $\text{CH}\dots\text{O}$  с расстояниями примерно 3,3 Å являются структурообразующим фактором, например, в случае протеиновых молекул [19].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00145).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maury F. // Chem. Vap. Deposit. – 1996. – **2**, N 3. – P. 113 – 116.
2. Gleizes A.N. // Chem. Vap. Deposit. – 2000. – **6**, N 4. – P. 155 – 173.
3. Maruyama T., Tago T. // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**, N 19. – P. 5345 – 5348.
4. Colominas C., Lau K.H., Hildenbrand D.L. et al. // J. Chem. Eng. Dat. – 2001. – **46**, N 2. – P. 446 – 450.
5. Gardiner R.A., Gordon D.C., Stauf G.T. et al. // Chem. Mater. – 1994. – **6**, N 11. – P. 1967 – 1970.
6. Kodas T.T., Hampden-Smith M.J. The Chemistry of Metal CVD. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
7. Rees W.S., Caballero C.R. // MRS Proceed. – 1992. – **250**. – P. 297 – 301.
8. Wei W.C.J., Lo M.H. // Appl. Organomet. Chem. – 1998. – **12**, N 3. – P. 201 – 220.
9. Olofinjana B., Egharevba G., Taleatu B. et al. // J. Mod. Phys. – 2011. – **2**. – P. 341 – 349.
10. Kamenar B., Penavic C., Prout C.K. // Cryst. Struct. Commun. – 1973. – **2**. – P. 41.
11. Maurya M.R., Dhaka S., Kumar N., Avecilla F. // Trans. Met. Chem. – 2013. – **38**, N 5. – P. 535 – 542.
12. Drew M.G.B., Shanton K.J. // Acta Cryst. B. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1978. – **34**. – P. 276.
13. Hernandez-Molina R., Sokolov M., Clegg W. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – **331**. – P. 52 – 58.
14. Hernandez-Molina R., Kalinina I.V., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**, N 1. – P. 306 – 314.
15. Гуцин А.Л., Соколов М.Н., Наумов Д.Ю., Федун В.П. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – **11**. – С. 1895 – 1899.
16. Raston C.L., White A.H. // Aust. J. Chem. – 1979. – **32**. – P. 507 – 512.
17. Стабников П.А., Жаркова Г.И., Комиссарова Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 575 – 586.
18. Champouret Y., Poli R., Daran J.-C. // Acta Crystallogr. E. – 2010. – **66**. – P. M299 – U3548.
19. Jiang L., Lai L.H. // J. Biol. Chem. – 2002. – **277**, N 40. – P. 37732 – 37740.