

УДК 546.77:547.442.3:543.573:543.51:537.6

СТРОЕНИЕ НОВОГО ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpm})_4$ А.Ю. Леднева<sup>1</sup>, С.Б. Артёмкина<sup>1</sup>, П.А. Стабников<sup>1</sup>, Л.В. Яньшолё<sup>2</sup>, В.Е. Фёдоров<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: ledneva@niic.nsc.ru<sup>2</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 27 января 2016 г.

Взаимодействием  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с 2,2,6,6-тетраметилгептандионом-3,5 (dpm) получено новое соединение  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpm})_4$  (I). Строение комплекса I установлено методом РСА: триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 10,1780(7)$ ,  $b = 10,1817(6)$ ,  $c = 13,3255(9)$  Å,  $\alpha = 110,562(2)$ ,  $\beta = 102,233(2)$ ,  $\gamma = 93,9041(19)^\circ$ ,  $V = 1248,17(14)$  Å<sup>3</sup>. Соединение охарактеризовано методами ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и ТГА.

DOI: 10.15372/JSC20170416

**Ключевые слова:** синтез, молибден, кристаллическая структура, термический анализ, масс-спектр.

Тонкопленочные материалы представляют большой практический интерес для микроэлектроники [ 1, 2 ]. Наиболее продвинутым процессом получения тонких пленок является технология, основанная на химическом осаждении покрытий из газовой фазы (MOCVD). Использование технологии MOCVD позволяет получать металлические [ 3—5 ], диэлектрические [ 5 ] и другие покрытия высокого качества [ 6, 7 ]. Летучие  $\beta$ -дикетонаты металлов нашли широкое применение в процессах MOCVD в качестве прекурсоров [ 8 ]. Хелатные комплексы молибдена  $\text{MoL}_3$  с  $\beta$ -дикетонатами мало изучены. Известны кристаллические структуры  $\text{Mo}(\text{acac})_3$ , где acac — ацетилацетонат [ 9, 10 ],  $\text{Mo}(\text{hfa})_3$ , где hfa — гексафторацетилацетонат [ 11 ],  $[\text{Mo}(\text{dpm})_2]_2$  [ 12 ]. Малая изученность таких соединений обусловлена их низкой устойчивостью по отношению к процессам гидролиза и окисления.

В настоящей работе представлены результаты синтеза, исследования строения и свойств нового комплекса молибдена с 2,2,6,6-тетраметилгептандионом-3,5.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I.** Навески карбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0,227 г, 0,85 ммоль) и небольшого избытка охлажденного твердого  $\text{Ndpm}$  (0,579 г, 3,10 ммоль) поместили в открытую тонкую стеклянную трубку. Дно этой трубки нагревали в течение 6 ч при 90 °С, на протяжении всего времени реакции через трубку пропускали аргон. В процессе реакции наблюдали появление красного окрашивания. После окончания реакции все вещество переносили в лодочку и подвергли сублимированию в вакуумной градиентной печи (горячий конец 250 °С, остаточное давление  $10^{-2}$  атм). Были получены темно-красные кристаллы в форме параллелепипедов.

**ИК спектры в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup>** снимали для образца в виде таблеток с бромидом калия на ИК спектрометре Scimitar FTS 2000. ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) 750, 790, 875, 960, 1022, 1146, 1177, 1227, 1248, 1293, 1353, 1376, 1503, 1524, 1538, 1551, 1566, 2870, 2928, 2963.

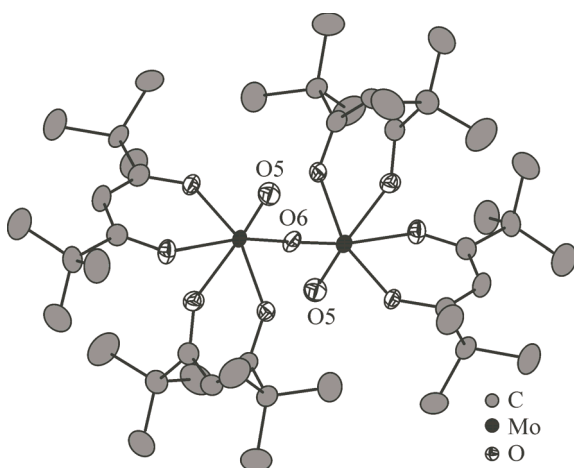
Элементный анализ CHN выполняли на Euro EA 3000. Найдено, %: С 54,38, Н 7,81. Для  $\text{Mo}_2\text{C}_{44}\text{O}_{11}\text{H}_{76}$  вычислено, %: С 54,32, Н 7,87.

**Масс-спектрометрия.** Твердый осадок был растворен со стенок реакционной трубки добавлением ацетонитрила (HPLC grade, Scharlau, Germany). Для масс-спектрометрического анализа к раствору добавляли муравьиную кислоту (Sigma, USA) до 0,1 %. Анализ проводили на квадруполь-времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения maxis 4G (Bruker Daltonics, Germany), оснащенный электроспрейным источником ионизации. Образец подавали на источник ионизации с помощью автоматического шприца с потоком 180 мкл/ч. Регистрацию ионов осуществляли в положительном режиме в диапазоне  $m/z$  50—1500 со следующими параметрами ионизации: напряжение на капилляре 3500 В, давление распылительного газа 0,3 бара, поток осушающего газа 4 л/мин при температуре 180 °С. Фрагментация ионов происходила в диапазоне энергии соударений 5—35 эВ. Анализ полученных масс-спектров проводили в программе DataAnalysis (Bruker Daltonics, Germany). Сигналы в масс-спектрах соотносили с соединениями, заряженными ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ , как наиболее вероятными агентами ионизации. Ввиду высокой чувствительности квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра следовые количества ионов натрия могут способствовать ионизации образца.

Рентгеноструктурное исследование кристалла темно-красного цвета размером  $0,098 \times 0,08 \times 0,075$  мм выполнено при температуре 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker DUO, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [ 13 ]. Атомы водорода локализованы геометрически. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структуры **I**: брутто формула  $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_{11}\text{Mo}_2$ ,  $M = 972,94$  г/моль, сингония триклинная, пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 10,1780(7)$ ,  $b = 10,1817(6)$ ,  $c = 13,3255(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 110,562(2)$ ,  $\beta = 102,233(2)$ ,  $\gamma = 93,9041(19)^\circ$ ,  $V = 1248,17(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ; коэффициент поглощения  $0,554 \text{ мм}^{-1}$ ,  $F(000) = 512$ ; диапазон  $\theta$   $2,16\text{—}27,49^\circ$ . Предельные индексы Миллера:  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-13 \leq k \leq 12$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ . Число измеренных/независимых отражений 5748/271, GOOF 1,074,  $R$  по  $I > 2\sigma(I)$ :  $R_1 = 0,0293$ ,  $wR_2 = 0,0715$ ;  $R$  по всем рефлексам:  $R_1 = 0,0346$ ,  $wR_2 = 0,0743$ . Пики электронной плотности макс/мин,  $\text{e}/\text{\AA}^{-3}$   $0,741/-0,304$ . Основные длины связей,  $\text{\AA}$ :  $\text{Mo}-(\mu\text{-O})$   $1,86189(18)$ ,  $\text{Mo}=\text{O}$   $1,6785(15)$ ;  $\text{Mo}-\text{O}_{(\text{dpm})}$   $2,0381(14)\text{—}2,1815(15)$  (ср.  $2,090$ );  $\text{C}-\text{O}$   $1,264(3)\text{—}1,293(3)$  (ср.  $1,277$ );  $\text{C}-\text{C}$   $1,391(3)\text{—}1,537(3)$  (ср.  $1,509$ ). CIF-файл, содержащий полную информацию по структуре **I**, был депонирован в CCDC под номером 1059646, откуда может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), а также у авторов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение **I** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P-1$ . В независимой части



находятся атом молибдена, два координированных dpm-лиганда и два атома кислорода O5 и O6. Атом кислорода O6 находится в центре инверсии, координируется к молибдену по мостиковому типу и связывает фрагменты  $\text{Mo}(\text{dpm})_2\text{O}$ — в димер  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpm})_4$  (рис. 1). Расстояние  $\text{Mo}-(\mu\text{-O})$  составляет  $1,86189(18) \text{ \AA}$ . Значение угла  $\text{Mo}-\text{O}_6-\text{Mo}$  составляет  $179,99(1)^\circ$ . Подобная координация и близкие значения угла  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  наблюдались ранее

Рис. 1. Строение молекулы  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpm})_4$  (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности).

Атомы водорода не показаны

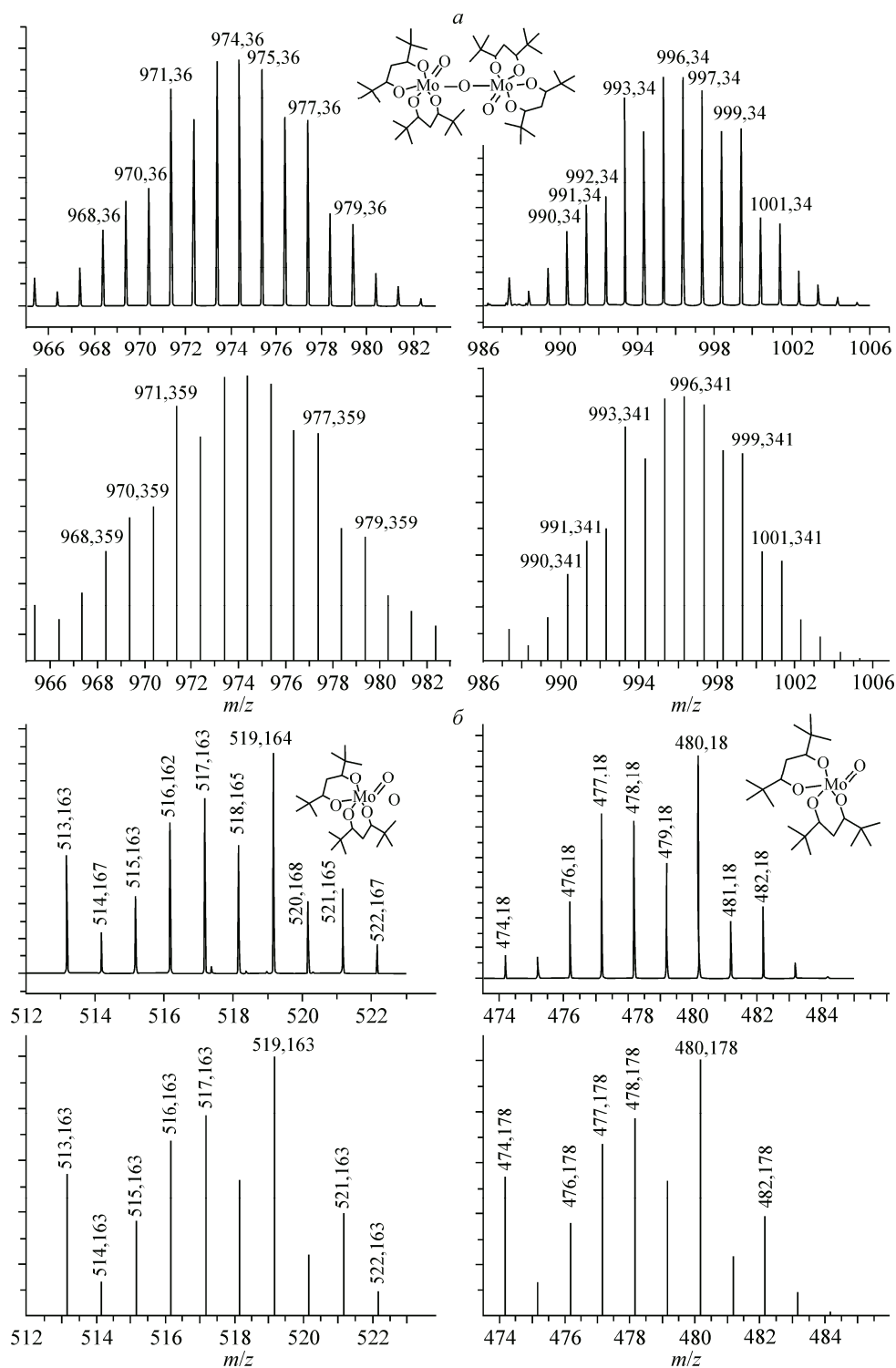


Рис. 2. Масс-спектры соединения I и его фрагментов: теоретическая (сверху) и экспериментальная (снизу) изотопическая структура  $Mo_2O_3(dpm)_4$ , заряженного  $H^+$  (слева) и  $Na^+$  (справа) (а); теоретическая (сверху) и экспериментальная (снизу) изотопическая структура фрагмента  $MoO_2(dpm)_2$ , заряженного  $Na^+$  (слева) и  $MoO(dpm)_2$ , заряженного  $H^+$  (справа) (б)

в димерных комплексах молибдена и ацетилацетона, его фтор- и серопроизводных:  $Mo_2O_3(CF_3C(O)CHC(S)CH_3)_4$  [14],  $Mo_2O_3(асас)_2(Фасас)_2$  [15],  $Mo_2O_3(асас)_3(Сасас)$  и  $Mo_2O_3(асас)_2(Сасас)_2$  [16]. Расстояние  $Mo=O$  равно 1,67 Å и близко по значению к ранее най-

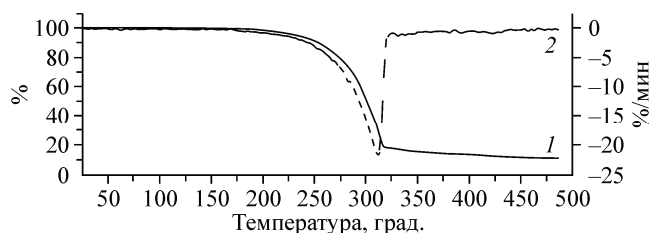


Рис. 3. Термогравиграмма комплекса I: линия 1 соответствует кривой потери массы, 2 — кривая ДТГ

денным в [ 14, 16—18 ]. В целом, строение полученного нами димерного фрагмента аналогично строению  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{tdpm})_4]$  [ 19 ].

Для сублимированного в вакууме вещества был записан масс-спектр. Основные наборы пиков при  $m/z$  974,359 и 997,341 принадлежат соединению  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpm})_4$ , заряженному ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  соответственно. При фрагментации иона с  $m/z$  974,359 основным фрагментом является осколок  $\text{MoO}(\text{dpm})_2$  [ $\text{H}^+$ ] с  $m/z$  480,178; фрагментация иона с  $m/z$  997,341 приводит к появлению сигналов с  $m/z$  519,163, 503,168 и 480,178, соответствующих осколкам  $\text{MoO}(\text{dpm})_2\text{O}$  [ $\text{Na}^+$ ],  $\text{MoO}(\text{dpm})_2$  [ $\text{Na}^+$ ] и  $\text{MoO}(\text{dpm})_2$  [ $\text{H}^+$ ] (рис. 2). Сигналов в масс-спектре, соответствующих другим фазам, не было найдено.

В ИК спектре комплекса I найдены полосы, относящиеся к колебаниям координированного dpm лиганда. Полосы при 1566—1551 и 1538—1524  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , связанным с  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , и колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , связанным с  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , т.е. по сути к колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , связанным полуторной связью [ 20 ]. Полосы при 2963—2982, 1353, 1376, 1177 и 1022 относятся к колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_d(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH})+\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$  и  $\rho(\text{CH}_3)$  соответственно.

Для полученного соединения был проведен термогравиметрический анализ в токе гелия (30,0 мл/мин). На кривой потери массы (рис. 3) наблюдается одна выраженная ступень в области температур 250—320 °С. Остаточная масса при температуре 480 °С составляет 10,91 %. Согласно результатам энергодисперсионного анализа соотношение  $\text{Mo}:\text{O}$  в продукте разложения составляет 1:3,5, что соответствует триоксиду молибдена; этот результат аналогичен результату, полученному для разложения комплекса  $\text{Mo}(\text{acac})_3$  [ 10 ]. Следует отметить, что масса оксидов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$  составила бы 14,78 и 13,14 % от первоначальной  $\text{Mo}_2\text{C}_{44}\text{O}_{11}\text{H}_{76}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что происходит испарение вещества с одновременным его разложением.

Авторы благодарят Российско-Тайваньский совместный исследовательский проект «Наногетероструктуры "Графен / Оксиды металлов / Халькогениды металлов" для применения в качестве одноклеточных биосенсоров с улучшенными фотоэлектрохимическими свойствами и автономным питанием».

Масс-спектрометрические работы были выполнены при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-14-00056).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. — М.: Наука, 2000.
2. Смирнова Т.П. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013.
3. Gladfelter W.L. // Chem. Mater. — 1993. — **5**, N 10. — P. 1372 — 1388.
4. Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Семянников П.П. и др. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 4. — P. 725 — 735.
5. Devi A., Shivashankar S.A., Samuelson A.G. // J. Phys. Iv. — 2002. — **12**, N Pr4. — P. 139 — 146.
6. Jones A.C. // J. Mater. Chem. — 2002. — **12**. — P. 2576 — 2590.
7. Wang F., Xu Q., Tan Z. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 5. — P. 1318 — 1324.
8. Devi A. // Coord. Chem. Rev. — 2013. — **257**, N 23-24. — P. 3332 — 3384.
9. Raston C.L., White A.H. // Aust. J. Chem. — 1979. — **32**. — P. 507 — 512.
10. Леднева А.Ю., Артемкина С.Б., Пирязев Д.А., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. — 2015. — **56**, N 5. — P. 1063 — 1065.

11. *Champouret Y., Poli R., Daran J.C.* // *Acta Crystallogr. E, Struct. Rep.* – 2010. – **66**. – P. M299 – U3548.
12. *Chisholm M.H., Folting K., Putlina E.F.* // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 8. – P. 1510 – 1513.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
14. *Broomhead J.A., Sterns M., Young C.G.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1981. – N 24. – P. 1262 – 1263.
15. *Cindric M., Matkovic-Calogovic D., Vrdoljak V., Kamenar B.* // *Inorg. Chem. Commun.* – 1998. – **1**, N 7. – P. 237 – 238.
16. *Kamenar B., Korparcolig B., Penavic M., Cindric M.* // *J. Cryst. Spectr.* – 1992. – **22**, N 4. – P. 391 – 396.
17. *Cindric M., Strukan N., Vrdoljak V.* // *Croat. Chem. Acta.* – 1999. – **72**, N 2-3. – P. 501 – 509.
18. *Mattes R., Scholand H., Mikloweit U., Schrenk V.* // *Z. Naturforsch. B. – J. Chem. Sci.* – 1987. – **42**, N 5. – P. 599 – 604.
19. *Kamenar B., Korparcolig B., Cindric M. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1992. – N 13. – P. 2093 – 2097.
20. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. VI ed.* – New Jersey: John Willey and Sons, Inc., 2009.