

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОКСИЛАТОВ МОЛИБДЕНА



©2024 г. Д. Б. Каюмова<sup>1</sup>, И. П. Малкерова<sup>1</sup>, Д. С. Ямбулатов<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1,\*</sup>,  
И. Л. Еременко<sup>1</sup>, А. С. Алиханян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Синтезированы и изучены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы процессы парообразования тетраэтраметилацетата (тетрапивалата) и тетраэтрафторацетата димолибдена. Впервые исследованием процессов диссоциативной ионизации оценена стандартная энтальпия образования кристаллического и газообразного  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ . Методами термографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии изучены твердофазные реакции взаимодействия пивалата серебра  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOAg}$  с молибденом. Установлено, что в результате взаимодействия в интервале температур 410–480 К образуется оксопивалат молибдена  $\text{MoO}_2\text{Piv}_2$ . Полученные экспериментальные данные позволили впервые оценить стандартную энтальпию образования этого соединения  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_2\text{Piv}_2, \text{к}) = -1476$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** ТГ, ДСК, масс-спектрометрия, карбоксилаты молибдена, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X24010021 EDN: OSWCRZ

Самой большой группой соединений с четверными связями между атомами металлов являются соединения молибдена. Ацетат молибдена был первой структурой с четверной связью, опубликованной в 1965 г. Д. Лоутоном и Р. Мэзоном [1]. Дальнейшие многочисленные кристаллографические исследования показали, что структура ацетата  $D_{4h}$  [2] типична и для других карбоксилатов молибдена [3–7]. Структурные характеристики комплексов молибдена(IV) на основе монокарбоновых кислот достаточно хорошо изучены. Что касается термодинамических характеристик этих комплексов, то они малочисленны. Известно только, что они достаточно летучи и переходят в газовую фазу конгруэнтно в молекулярном виде [8, 9]. В достаточно подробных работах [10, 11] статическим методом с использованием нуль-манометра Бурдона в интервале температур 240–320°C были определены стандартные энтальпии сублимации тетрапропионата, тетраацетата, тетраформиата и тетраэтрафторацетата димолибдена. К настоящему времени есть только одно исследование [8], в котором калориметрическим методом растворения определена стан-

дартная энтальпия образования кристаллического тетраацетата димолибдена  $\Delta_f H_{298}^\circ = -1970.7 \pm 8.4$  кДж/моль, а для газообразного приведена оценка  $\Delta_f H_{298}^\circ = -1826$  кДж/моль. Высокая летучесть и знание основных термодинамических характеристик карбоксилатных соединений молибдена(IV) могут стать определяющими факторами использования этих соединений в методике CVD при получении жаростойких металлических или карбидных покрытий. Интересно отметить, что многие тетракарбоксилаты димолибдена со сложными органическими лигандами весьма устойчивы к кислороду воздуха [12], что значительно упрощает их хранение и использование в различных производственных методиках. В связи с этим нами начаты работы по синтезу, исследованию структурных и термодинамических характеристик карбоксилатных соединений молибдена.

Настоящая работа посвящена синтезу пивалата (триметилацетата)  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$  ( $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ )<sub>4</sub>, трифторацетата  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ , оксопивалата молибдена  $\text{MoO}_2(\text{Piv})_2$ .

$O_2(Piv)_2$  и определению термодинамических характеристик этих соединений молибдена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводные пивалат и трифторацетат молибдена получали по хорошо известной методике, основанной на реакции перекарбоксилирования тетраацетата димолибдена [4, 13–15] избытком соответствующей кислоты. Синтез и выделение продуктов проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка. Гексан (х.ч., “Химмед”) сушили металлическим натрием и хранили над натриевым зеркалом. Тетраацетат димолибдена (98%, “Aldrich”), триметилуксусную кислоту (х.ч., “Химмед”), трифторуксусную кислоту (х.ч., “Химмед”) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектр соединения регистрировали в диапазоне 400–4000  $cm^{-1}$  на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом С, Н, N-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor).

**Синтез  $Mo_2(Piv)_4$ .** В стеклянную ампулу помещали навески тетраацетата димолибдена (2.0 г, 4.67 ммоль) и триметилуксусной кислоты (10.0 г, 98 ммоль) и дегазировали в динамическом вакууме в течение 20 мин. Далее запаянную ампулу нагревали на масляной бане при температуре 130°C до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – желтый. Реакционную смесь охлаждали (10°C/ч) до 40°C, наблюдали образование желтых кристаллов в виде иголок. Кристаллы отделяли методом декантации, промывали сухим гексаном. Выход – 2.6 г (93%).

Найдено, %: С 40.21; Н 6.03.

Для  $C_{20}H_36O_8Mo_2$

вычислено, %: С 40.28; Н 6.08.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2962 ср, 2927 ср, 2902 ср, 2870 сл, 1709 сл, 1479 оч. с, 1412 оч. с, 1365 с, 1214 оч. с, 1027 сл, 936 сл, 895 ср, 797 ср, 775 ср, 611 оч. с, 441 оч. с.

**Синтез  $Mo_2(CF_3COO)_4$ .** В стеклянную ампулу помещали навеску ацетата молибдена (0.426 г, 1.0 ммоль), добавляли 20 мл трифторуксусной кислоты, дегазировали реакционную смесь в динамическом вакууме. Далее запаянную ам-

пулу нагревали на масляной бане при температуре 130°C до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – желтый. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, наблюдая образование желтых кристаллов в форме иголок. Кристаллы отделяли методом декантации, промывали сухим гексаном. Выход – 0.445 г (66%).

Найдено: С 14.86%.

Для  $C_8F_{12}O_8Mo_2$

вычислено: С 14.92%.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3664 сл, 2984 сл, 2899 сл, 1589 ср, 1450 сл, 1406 сл, 1246 ср, 1149 оч. с, 857 ср, 779 ср, 726 с, 688 сл, 503 ср.

Термическое поведение системы  $Mo - AgPiv$  исследовали методами термографии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе 204 F1 Phoenix производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 30–250°C при постоянной скорости нагрева (2, 5 или 10 К/мин). В работе использовали алюминиевые тигли с проколотой крышкой. Исследования вели при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин. Прибор был заранее откалиброван по температуре и чувствительности в температурном диапазоне от –100 до 500°C по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl. Изменение массы образцов фиксировали на термовесах TG 209 F1 Libra производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 30–300°C. Измерения проводили в алундовых тиглях при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота (поток газа 30 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 10 мл/мин. Образцы системы  $Mo - AgPiv$  готовили аккуратным перетиранием порошков пивалата серебра и молибдена в агатовой ступке, периодически перемешивая в течение 2–3 ч до получения гомогенных смесей.

Термодинамические характеристики тетракарбоксилатов димолибдена исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Использовали стандартные молибденовые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии  $S_{исп}/S_{эфф} = \sim 600$ , температуру измеряли Pt – Pt/Rh-термопарой, поддерживая постоянной с точностью  $\pm 1$  К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе масс-спектры газовой фазы над тетрапивалатом и тетратрифторацетатом димолибдена приведены в табл. 1 и 2 с учетом изотопного состава.

Исследование энергетики процессов ионизации показало, что газовая фаза над карбоксилатами димолибдена состоит только из молекул  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ . Так, при энергии ионизирующих электронов менее 15 эВ в масс-спектре насыщенного пара присутствуют только молекулярные ионы  $\text{Mo}_2\text{L}_4^+$ , где L – карбоксилат.

Таблица 1. Масс-спектр основных ионов насыщенного пара  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  ( $T = 380 \text{ K}$ ,  $U_{\text{иониз}} = 65 \text{ B}$ )

Ион*	Относительная интенсивность, %
$\text{Mo}_2\text{L}_4^+$	31
$[\text{Mo}_2\text{L}_4-\text{F}]^+$	19
$\text{Mo}_2\text{L}_3\text{F}^+$	59
$\text{Mo}_2\text{L}_3^+$	15
$\text{Mo}_2\text{L}_2\text{F}_2^+$	100
$\text{MoL}_2\text{F}^+$	13
$[\text{Mo}_2\text{L}_2-\text{F}]^+$	10
$\text{Mo}_2\text{LCF}_3^+$	51
$\text{Mo}_2\text{L}^+$	21
$\text{Mo}_2^+$	34
$\text{Mo}^+$	30
$\text{CF}_3^+$	14

\*L =  $\text{CF}_3\text{COO}$ .

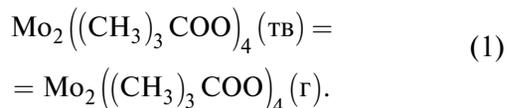
Таблица 2. Масс-спектр основных ионов насыщенного пара  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$  ( $T = 410 \text{ K}$ ,  $U_{\text{иониз}} = 70 \text{ B}$ )

Ион*	Относительная интенсивность, %
$\text{Mo}_2\text{L}_4^+$	100
$[\text{Mo}_2\text{L}_4-\text{CH}_3]^+$	15
$\text{Mo}_2\text{L}_3^+$	25
$[\text{Mo}_2\text{L}_3-\text{CH}_3]^+$	5
$[\text{Mo}_2\text{L}_3-3\text{CH}_3]^+$	10
$\text{Mo}_2\text{OL}_2^+$	7
$\text{Mo}_2\text{L}_2^+$	7
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}^+$	8
$\text{Mo}_2\text{OL}^+$	9
$\text{Mo}_2\text{L}^+$	15

\*L = Piv.

Для определения характера парообразования комплексов и расчета абсолютной величины парциального давления выполняли эксперименты

по полной изотермической сублимации известных навесок. Результаты одного из опытов по исследованию тетрапивалата димолибдена приведены на рис. 1. Постоянство интенсивностей всех ионных токов (величин пропорциональных парциальному давлению молекул  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$ ) и отсутствие нелетучего остатка в эффузионной камере после завершения процесса сублимации свидетельствуют о конгруэнтном характере парообразования этого соединения:



Конгруэнтный характер парообразования комплекса и мономолекулярный состав насыщенного пара позволил по уравнению Герца – Кнудсена

$$q_{\text{Mo}_2\text{L}_4} = S_{\text{эф}}(M_{\text{Mo}_2\text{L}_4} / 2\pi RT)^{1/2} p_{\text{Mo}_2\text{L}_4} t, \tag{2}$$

где  $S_{\text{эф}}$  – эффективная площадь эффузии;  $M_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$  – молярная масса компонента газовой фазы;  $p_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$  – парциальное давление компонента газовой фазы;  $t$  – время сублимации навески  $q_{\text{Mo}_2\text{L}_4}$

рассчитать парциальное давление молекул тетрапивалата димолибдена. Найденное значение при  $T = 410 \text{ K}$  оказалось равным  $p = 0.30 \text{ Па}$ . Аналогичным образом было найдено парциальное давление тетратрифторацетата димолибдена  $p = 0.43 \text{ Па}$  при  $T = 397 \text{ K}$ .

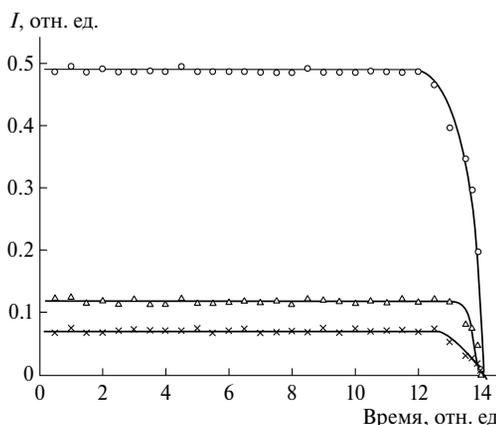


Рис. 1. Вид изотермы полной сублимации навески тетрапивалата димолибдена ( $T = 410 \text{ K}$ ):  $\circ$  –  $\text{Mo}_2\text{L}_4^+$ ;  $\Delta$  –  $\text{Mo}_2\text{L}_3^+$ ;  $\times$  –  $\text{Mo}_2\text{L}^+$ .

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектров тетрапивалата димолибдена (табл. 3) в интервале температур 369–437 K и те-

тратрифторацетата димолибдена (табл. 4) в интервале температур 358–408 К по уравнению Клаузиуса – Клапейрона методом наименьших квадратов были рассчитаны энтальпии сублимации этих молекулярных форм  $\Delta_s H^\circ_T(\text{Mo}_2\text{Piv}_4) = 133.8 \pm 2.5$  кДж/моль и  $\Delta_s H^\circ_T(\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4) = 130.0 \pm 5.2$  кДж/моль. Найденные характеристики позволили представить температурные зависимости величин парциальных давлений (Па) молекул  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$  и  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  в виде следующих уравнений (давление в уравнениях отнесено к стандартному давлению 101325 Па):

$$\lg p = -(6990 \pm 130) / T + 16.52 \pm 0.10, \\ 369 < T < 437 \text{ К};$$

$$\lg p = -(6900 \pm 270) / T + 16.73 \pm 0.13, \\ 358 < T < 408 \text{ К}.$$

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии сублимации молекул  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$  ( $T = 369\text{--}437$  К)

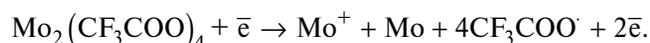
$\Delta_s H^\circ_T$ , кДж/моль			
По иону $\text{Mo}_2\text{Piv}_4^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{Piv}_3^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Piv}^+$	По иону $\text{Mo}_2\text{OPiv}_2^+$
$133.6 \pm 0.9$	$131.5 \pm 2.3$	$132.3 \pm 4.2$	$131.4 \pm 2.3$
$131.8 \pm 1.6$	$137.3 \pm 2.5$	$133.1 \pm 2.8$	$132.8 \pm 3.0$
$135.4 \pm 1.1$	$136.0 \pm 5.7$	$135.1 \pm 3.2$	$134.4 \pm 2.4$
$132.4 \pm 1.3$	$132.9 \pm 1.5$	$134.5 \pm 2.0$	$133.9 \pm 1.1$
$135.1 \pm 1.2$	—	—	—
$133.7 \pm 2.0$	$134.4 \pm 2.7$	$133.8 \pm 3.3$	$133.1 \pm 1.7$
Рекомендованное значение			$133.8 \pm 2.5$

**Таблица 4.** Стандартные энтальпии сублимации молекул  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  ( $T = 358\text{--}408$  К)

$\Delta_s H^\circ_T$ , кДж/моль			
По иону* $\text{Mo}_2\text{LCF}_3^+$	По иону* $\text{Mo}_2\text{L}_2\text{F}_2^+$	По иону* $\text{Mo}_2\text{L}_3^+$	По иону* $\text{Mo}_2\text{L}_4^+$
$129.8 \pm 3.0$	$132.5 \pm 5.0$	$139.6 \pm 6.1$	$124.9 \pm 6.2$
$129.4 \pm 1.6$	$129.0 \pm 1.0$	$133.6 \pm 2.0$	$128.6 \pm 1.2$
$134.0 \pm 5.3$	$133.3 \pm 5.7$	$129.1 \pm 5.7$	$135.3 \pm 8.4$
$128.0 \pm 1.6$	$125.7 \pm 1.4$	$125.3 \pm 2.5$	$122.8 \pm 1.1$
$129.9 \pm 2.6$	$130.1 \pm 3.5$	$131.9 \pm 6.1$	$127.9 \pm 5.5$
Рекомендованное значение			$130.0 \pm 5.2$

\*L =  $\text{CF}_3\text{COO}$ .

Как видно из табл. 1, диссоциативная ионизация тетратрифторацетата димолибдена сопровождается образованием значительного количества ионов  $\text{Mo}^+$ . Подобный механизм ионизации позволяет оценить стандартную энтальпию образования этого комплекса, так как один из процессов его фрагментации может быть представлен уравнением



Исследованием данного процесса ионизации молекул тетратрифторацетата димолибдена методом исчезающего ионного тока, при использовании в качестве стандарта величины энергии ионизации ртути, определили энергию появления иона молибдена  $\text{EP}(\text{Mo}^+) = 11.2 \pm 0.3$  эВ. По значению этой величины, энтальпий образования атома и иона молибдена [16], энтальпии образования радикала  $\text{CF}_3\text{COO} \cdot$   $\Delta_s H^\circ_T = -797.0$  кДж/моль [17] оценили верхний предел стандартной энтальпии образования молибденового комплекса в газовой фазе  $\Delta_s H^\circ_T \leq -2273 \pm 50$  кДж/моль.

Как отмечалось выше, в литературе практически нет данных по стандартным энтальпиям образования карбоксилатных соединений молибдена (IV) с четверной связью Mo – Mo. Подобная ситуация связана, по всей видимости, с экспериментальными проблемами, которые возникают при синтезе комплексов и определении их термодинамических характеристик при использовании различных калориметрических методик. В данной работе была предпринята попытка определить стандартную энтальпию образования комплекса молибдена  $\text{Mo}_2(\text{Piv})_4$  предложенным нами ранее методом [18], основанным на исследовании гетерофазной реакции между кристаллическими карбоксилатом серебра и металлом. Суть этого подхода заключается в определении ДСК-методом теплового эффекта реакции взаимодействия мелкодисперсных молибдена и  $\text{AgPiv}$ , представляющих собой тщательно гомогенизированную смесь со значительным избытком металла. Образовавшиеся в результате реакции продукты легко фиксируются дополнительным масс-спектральным анализом.

В масс-спектре газовой фазы системы Mo –  $\text{AgPiv}$  при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в интервале температур 400–520 К были зафиксированы ионы, содержащие молибден и ионы с массовыми числами  $m/z = 57$  и  $m/z = 28$  высокой интенсивности (табл. 5), которые плохо реагировали на подвижную заслонку масс-спектрометра. Исследования энергетики процессов ионизации и профиля молекулярного пучка, истекающего из камеры Кнудсена, позволили показать, что газовая фаза над исследуемой системой состоит из молекул  $\text{MoO}_2\text{Piv}_2$ , CO, 2,2,3,3-тетраметил бутана и представить взаимодействие молибдена с пивалатом серебра в виде реакции

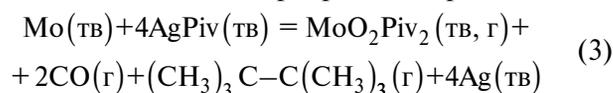


Таблица 6. Результаты ДСК-исследования системы Mo – AgPiv

Смесь	Прессование	Масса системы общая, мг	Состав системы, мас.% AgPiv	Потеря массы в результате реакции (3), мг	Масса вступившего в реакцию (3) AgPiv, мг	Измеренное количество теплоты Q, мДж	Q, Дж/г AgPiv	–ΔH, кДж/моль
1	Есть	56.00	10.6	1.33	5.91	1741	294.4	61.5
1	Есть	18.2	10.6	0.5	1.92	477	248.1	51.9
1	Нет	13.35	10.6	0.48	1.41	344	244.4	51.1
2	Нет	20.36	5.1	0.33	1.04	169	163.2	34.1
2	Нет	18.15	5.1	0.25	0.92	132	143.1	29.9
2	Нет	15.67	5.1	0.21	0.80	147	184.1	38.5
3	Есть	71.43	6.3	0.61	3.00	1298	432.7	90.4
3	Есть	79.69	6.3	0.65	3.20	1397	437.0	91.3
Среднее								56 ± 20

Таблица 5. Масс-спектр газовой фазы над системой Mo – AgPiv (T = 425 K, U<sub>иониз</sub> = 70 эВ)

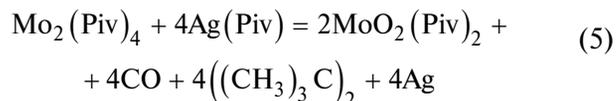
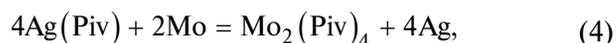
Ион	m/z	Относительная интенсивность, %	Молекула
MoOPiv <sup>+</sup>	212	5	MoO <sub>2</sub> Piv <sub>2</sub>
(MoOPiv+57) <sup>+</sup>	272	23	
MoO <sub>2</sub> Piv <sup>+</sup>	233	100	
(MoO <sub>2</sub> Piv+57) <sup>+</sup>	290	8	
(Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Piv-50) <sup>+</sup>	376	5	Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Piv <sub>4</sub>
(Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Piv <sub>3</sub> +13) <sup>+</sup>	566	4	
(Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Piv <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	553	<1	
*((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C) <sup>+</sup>	57	>1000	C <sub>3</sub> H <sub>18</sub>
*(CO) <sup>+</sup>	28	>1000	CO

\*Пояснение в тексте.

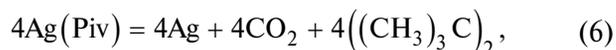
Энтальпия реакции (3) была оценена по экспериментальным данным, полученным методами ТГ и ДСК. Для определения теплоты реакции (3) в ДСК-исследованиях и оценки влияния разных факторов на ее величину варьировались некоторые условия проведения работы (табл. 6): а) изменение соотношения реагентов (AgPiv: Mo); б) варьирование скорости нагрева (2, 5 и 10 К/мин); в) изменение площади контакта частиц (прессование на гидравлическом прессе); г) изменение массы образца; д) длительная продувка инертным газом на изотермическом сегменте при t = 45°C до начала измерения. Такая постановка эксперимента позволила найти оптимальные условия синтеза оксопивалата молибдена. Например, большая масса навески молибдена позволяет снизить потерю массы пивалата серебра на нежелательные побочные реакции в ходе эксперимента. Прессование таблетки увеличивает контакт между частицами и способствует более быстрому протеканию гетерогенной ре-

акции. Соотношение между AgPiv и Mo при избытке молибдена в 8 и более раз по массе слабо влияет на побочные процессы.

Практически во всех случаях измеряемый тепловой эффект (рис. 2) является, с большой долей вероятности, суммой теплот реакций (4), (5):



или теплот реакций (4), (6), (7):



которые определяют суммарное уравнение (3). Следует отметить, что реакция (6) – это безтепловое разложение пивалата серебра [18]. Так как финальным продуктом является MoO<sub>2</sub>(Piv)<sub>2</sub>, то теплота, выделившаяся при протекании всех процессов, будет пропорционально прореагировавшей массе (исходной массе) пивалата серебра (рис. 3), величина которой легко рассчитывается по уравнению (3) и потере массы (CO, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) реакционной смеси (см. табл. 6). Такая относительно грубая оценка приводит к значению теплоты реакции (3), равному 56 ± 20 кДж/моль. Это значение и известные литературные данные [19–21] позволили оценить стандартную энтальпию образования твердого оксопивалата молибдена Δ<sub>f</sub>H<sub>T</sub><sup>o</sup> = –1476 кДж/моль. Здесь необходимо еще раз подчеркнуть, что полученная нами величина является относительно грубой оценкой значения энтальпии. Связано это с тем, что при рассмо-

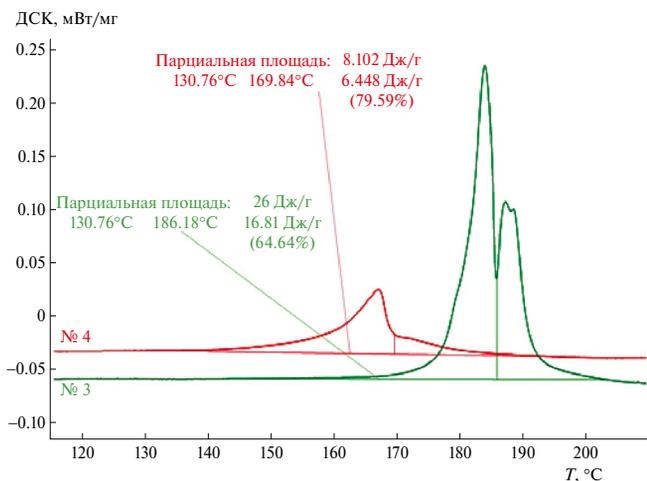


Рис. 2. Кривые ДСК для первой и второй смеси (образец № 3 показан зеленым цветом, № 4 – красным), полученные для порошка при скорости нагрева 5 К/мин.

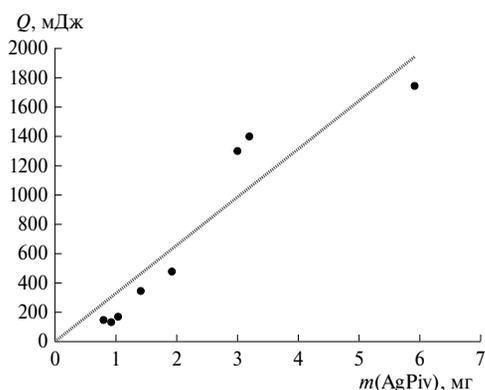


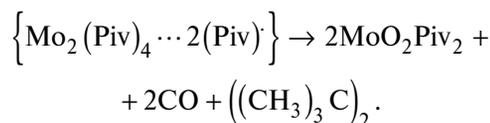
Рис. 3. Зависимость теплоты реакции (3) от исходной массы пивалата серебра.

трении взаимодействия молибдена с пивалатом серебра было полностью исключено образование иных продуктов, например оксидов молибдена с разной степенью окисления. Не учтено, что синтезируемый твердый оксопивалат может быть аморфным. При ДСК-анализе тепловых эффектов не учитывались температурные изменения теплоемкостей и потери теплоты при удалении газообразных продуктов реакции (3). Однако, несмотря на оценочные значения термодинамических характеристик карбоксилатов молибдена, эти соединения можно рекомендовать в качестве прекурсоров в методике CVD для получения металлических, карбидных, оксидных покрытий и пленок, причем наиболее перспективным прекурсором для использования в этой методике может быть пивалат молибдена, соединение не только весьма летучее, но и инертное к кислороду воздуха за счет сложного строения лиганда [12].

Одна из предполагаемых целей данной работы заключалась в определении стандартных энтальпий образования карбоксилатов молибдена(IV) методикой [18]. Однако неожиданно для авторов взаимодействие мелкодисперсных молибдена и пивалата серебра привело к образованию оксопивалата молибдена  $\text{MoO}_2\text{Piv}_2$ . Объяснить этот интересный результат можно, воспользовавшись исследованиями по разрыву четверной связи  $\text{Mo}-\text{Mo}$  в работах [22, 23], согласно которым  $\pi$ -акцепторные лиганды координируются в аксиальное положение молибденового комплекса и образуют промежуточное вещество  $\{\text{L}\cdots\text{M}-\text{M}\cdots\text{L}\}$ . Подобная координация, как отмечено в этих работах, приводит к заметному ослаблению  $\pi$ -компоненты связи  $\text{M}-\text{M}$  и усилению связи  $\text{M}-\text{L}$ . В результате молекула становится более чувствительной к дальнейшей нуклеофильной атаке с разрывом связи  $\text{M}-\text{M}$  и образованием двух мономерных молекул. В нашем конкретном случае должна наблюдаться аналогичная картина. Комплекс тетрапивалата димолибдена, образованный на первой стадии радикального синтеза,



находится в окружении значительного избытка свободных радикалов пивалево́й кислоты [18] ( $\pi$ -акцепторные лиганды), что приводит к образованию промежуточного соединения, который из-за ослабления связи  $\text{Mo}-\text{Mo}$  разлагается с образованием мономерных молекул  $\text{MoO}_2\text{Piv}_2$ :



Несмотря на то что возможность протекания этих реакций по рассмотренному механизму [22, 23] в данном исследовании не бесспорна, использование таких твердофазных гетерогенных реакций может помочь в дальнейшем легко синтезировать мономерные летучие карбоксилатные соединения молибдена при получении оксидных, карбидных и металлических пленок и покрытий непосредственно в ходе CVD-метода.

В заключение необходимо сказать несколько слов о структуре синтезированного в работе комплекса  $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$ , который в литературе описывается тремя полиморфными модификациями – триклинной [5], моноклинной и орторомбической [7]. При этом синтез карбоксилата молибдена(IV) в этих работах осуществлялся

одним и тем же методом [24] – взаимодействием  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с пивалиновой кислотой в кипящем о-дихлорбензоле. Разница заключалась только в том, что в [5] синтезированный образец пересублимировался в вакууме в запаянной ампуле при  $100^\circ\text{C}$ , а в [7] – с помощью поляризационного микроскопа отбирали некоторые кристаллы с хорошей поверхностью и изучали их структуры методом РСА. Не исключено, что и в работе [5] первоначально была получена смесь полиморфных модификаций комплекса, в которой при сублимации произошли фазовые переходы с образованием триклинной сингонии. Учитывая низкие температуры сублимации в [5], можно принять, что значения энтальпий фазовых переходов между различными полиморфными модификациями находятся в интервале 0.2–0.5 кДж/моль. Таким образом, найденная в нашей работе величина энтальпии сублимации  $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$ , учитывая ее доверительный интервал, может соответствовать сублимации любой из полиморфных модификаций.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Термоаналитические измерения выполнены в рамках тематики “Химическая термодинамика и материаловедение” 121031300039-1 на оборудовании ЦКП МГУ с частичной поддержкой Программы развития МГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lawton D., Mason R.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 921. <https://doi.org/10.1021/ja01082a046>
2. *Cotton F.A., Mester Z.C., Webb T.R.* // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2768. <https://doi.org/10.1107/S0567740874008053>
3. *Hochberg E., Walks P., Abbott E.H.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
4. *Cotton F.A., Norman J.G.Jr., Stults B.R. et al.* // J. Coord. Chem. 1976. V. 5. P. 217. <https://doi.org/10.1080/00958977608073014>
5. *Cotton F.A., Extine M., Gage L.D.* // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 172. <https://doi.org/10.1021/ic50179a033>
6. *Garner C.D., Hillier I.H., Walton I.B. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton. 1979. P. 1279. <https://doi.org/10.1039/DT9790001279>
7. *Don S. Martin, Hai-Wei Huang* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3674. <https://doi.org/10.1021/ic00344a011>
8. *Cavell K.J., Garner C. D., Pilcher G. et al.* // Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
9. *Комтон Ф.А., Уолтон П.* Кратные связи металл – металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
10. *Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др.* // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2007. № 3. С. 138.
11. *Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др.* // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2008. № 3. С. 64.
12. *Hochberg E., Walks P., Abbott E.H.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
13. *Holste G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. P. 81.
14. *Cotton F.A., Norman J. G. Jr.* // J. Coord. Chem. 1971. V. 1. P. 161. <https://doi.org/10.1080/00958977208070758>
15. *Mureinik R.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1275.
16. Термические константы веществ: справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1. 341 с.
17. *Yu-Ran Luo.* Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
18. *Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A. S.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
19. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 4. Ч. 1. 509 с.
20. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
21. *Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 3. P. 743. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x>
22. *Voss K.E., Hudman J.D., Kleinberg J.* // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 20. P. 97.
23. *Cotton F.A., Darensbourg D.J., Kolthammer B.W.S.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 217. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86032-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86032-5)
24. *McCarley R.E., Templeton J.L., Colburn T.J. et al.* // Adv. Chem. Ser. 1976. № 150. P. 318.

## Synthesis and Thermodynamic Characteristics of Molybdenum Carboxylates $\text{Mo}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4$ , $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ , and $\text{MoO}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$

D. B. Kayumova<sup>1</sup>, I. P. Malkerova<sup>1</sup>, D. S. Yambulatov<sup>1</sup>, A. A. Sidorov<sup>1, \*</sup>,  
I. L. Eremenko<sup>1</sup> and A. S. Alikhanyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Dimolybdenum tetratrimethylacetate (tetrapivalate) and tetratrimethylacetate are synthesized, and their evaporation is studied by the Knudsen effusion method with mass spectral analysis of the gas phase. The standard enthalpies of formation of crystalline and gaseous  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  are estimated for the first time by the study of dissociative ionization. The solid-phase reactions of silver pivalate  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOAg}$  with molybdenum are studied by thermography (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and mass spectrometry. The reaction in a temperature range of 410–480 K affords molybdenum oxopivalate  $\text{MoO}_2\text{Piv}_2$ . The obtained experimental data make it possible to estimate the standard enthalpy of formation of this compound:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_2\text{Piv}_2, \text{cr}) = -1476 \text{ kJ/mol}$ .

**Keywords:** TG, DSC, mass spectrometry, molybdenum carboxylates, standard enthalpy of formation, evaporation

### REFERENCES

1. Lawton D., Mason R. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 921. <https://doi.org/10.1021/ja01082a046>
2. Cotton F.A., Mester Z. C., Webb T. R. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2768. <https://doi.org/10.1107/S0567740874008053>
3. Hochberg E., Walks P., Abbott E. H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
4. Cotton F.A., Norman J. G. Jr., Stults B. R. et al. // J. Coord. Chem. 1976. V. 5. P. 217. <https://doi.org/10.1080/00958977608073014>
5. Cotton F.A., Extine M., Gage L. D. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 172. <https://doi.org/10.1021/ic50179a033>
6. Garner C.D., Hillier I. H., Walton I. B. et al. // J. Chem. Soc. Dalton. 1979. P. 1279. <https://doi.org/10.1039/DT9790001279>
7. Don S. Martin, Hai-Wei Huang // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3674. <https://doi.org/10.1021/ic00344a011>
8. Cavell K.J., Garner C.D., Pilcher G. et al. // Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
9. Multiple Bonds Between Metal Atoms, Cotton, F.A. and Walton, R.A., Eds., New York: Springer, 2005.
10. Slyusareva I.V., Kondrat'ev Yu.V., Kozin A.O. et al. Vestn. SPbGU. Fiz. Khim. 2007. № 3. P. 138.
11. Slyusareva I.V., Kondrat'ev Yu.V., Kozin A.O. et al. Vestn. SPbGU. Fiz. Khim. 2008. № 3. P. 64.
12. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
13. Holste G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 414. P. 81.
14. Cotton F.A., Norman J.G.Jr. // J. Coord. Chem. 1971. V. 1. P. 161. <https://doi.org/10.1080/00958977208070758>
15. Mureinik R.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1275.
16. Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik v 10 tomakh (Thermal Characteristics of Substances: 10-volume Reference Book), Glushko, V.P., Ed.. Moscow: VINITI, 1974. V. 7. Part 1.
17. Yu-Ran Luo. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
18. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A. S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
19. Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik v 10 tomakh (Thermal Characteristics of Substances: 10-volume Reference Book), Glushko, V.P., Ed.. Moscow: VINITI, 1974. V. 4. Part 1.
20. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
21. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 3. P. 743. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x>
22. Voss K.E., Hudman J.D., Kleinberg J. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 20. P. 97.
23. Cotton F.A., Darensbourg D.J., Kolthammer B. W.S. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 217. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86032-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86032-5)
24. McCarley R.E., Templeton J.L., Colburn T.J. et al. // Adv. Chem. Ser. 1976. № 150. P. 318.