

---

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ.  
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ, МЕТОДОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ**

---

УДК 621.384.668.8

© И. В. Слюсарева, И. А. Краснов, Е. П. Подольская, Ю. В. Кондратьев

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ  
РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРАТРИФТОРАЦЕТАТА И ТЕТРААЦЕТАТА  
ДИМОЛИБДЕНА(II) В ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА АДДУКТОВ МЕТОДОМ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Выполнено калориметрическое определение энтальпий растворения тетратрифторацетата  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и тетраацетата  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  димолибдена(II) в гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА) и диметилформамиде (ДМФА). Методом масс-спектрометрии установлено, что состав аддуктов, образуемых при растворении тетракарбоксилатов в избытке донорных растворителей, соответствует формулам  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2$  ГМФТА и  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2$  ДМФА.

**ВВЕДЕНИЕ**

Молекулярные тетракарбоксилаты димолибдена(II) являются удобными модельными веществами для исследования донорно-акцепторного (ДА) взаимодействия с участием сложных кластерных молекул. На сегодняшний день структуры кристаллов тетракарбоксилатов димолибдена(II) и аддуктов, которые они образуют, достаточно изучены [1–5]. В зависимости от стерических параметров лигандов и доноров, величины донорной силы (DN) доноров, кислотности (pK) карбоновых кислот, образующих карбоксилаты, аддукты могут иметь разный состав и строение [6–8].

Однако в литературе практически отсутствуют данные по термодинамике донорно-акцепторного взаимодействия в неводных растворах с участием подобных соединений. Следует отметить, что именно ДА взаимодействие является начальным этапом всех последующих превращений с участием карбоксилатов. С тем чтобы заполнить этот пробел, настоящая работа явилась началом калориметрических определений энтальпий растворения тетракарбоксилатов в донорных растворителях и установления брутто-состава образуемых при растворении аддуктов методом масс-спектрометрии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Синтез образцов тетратрифторацетата и тетраацетата димолибдена(II) проводили по методике [9]. Безводные кристаллы  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  получали многократной возгонкой в вакууме при температуре 523 К.

Идентификация образцов проводилась методом рентгеноструктурного анализа на диффрактометре Nonius KappaCCD в лаборатории университета Energy Technology and Thermal Process Chemistry, Umea (Швеция).

Определение энтальпий растворения тетратрифторацетата и тетраацетата димолибдена проводилось на теплопроводящем калориметре типа Кальве при температуре 298.15 К в обескислороженных растворах в атмосфере аргона. Используемые растворители (ДМФА — диметилформамид и ГМФТА — гексаметилфосфотриамид) предварительно перегоняли и обезвоживали с использованием молекулярных сит. Навески карбоксилатов, перегнанные в вакууме, помещали в калориметрические стеклянные ампулы, которые отпайвали при вакуумировании. Масса веществ определялась как разница масс заполненной и пустой калориметрической ампулы. Далее ампулу с известной навеской вещества прикрепляли к бойку, ампулу с бойком помещали в калориметрический стакан, заполненный 10.0 мл растворителя; систему свинчивали и тщательно дезаэрировали. Затем всю систему помещали в калориметр. После выхода калориметра в режим работы, подключали микропроцессор и с помощью программы Power Graph 2.1 фиксировали "базовую линию" прибора. Далее раздавливали стеклянным бойком ампулу с веществом и регистрировали эффект растворения исследуемого вещества в виде зависимости мощности теплового потока (Вт) от времени (с). Площадь полученного пика рассчитывали при помощи программы Origin 6.1. Константа калориметра ( $k$ ) определялась калибровкой по току. Надежность работы прибора проверяли сравнением

энтальпии растворения хлорида калия (при разбавлении раствора 1 : 500) с литературными данными — 17.25 кДж/моль [10]. Для каждого растворителя проводили не менее 6 измерений.

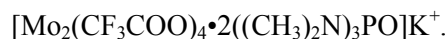
Установление брутто-состава аддуктов  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$ , образуемых при растворении тетракарбоксилатов в избытке донорных растворителей, проводили методом масс-спектрометрии с использованием прибора МХ-5310 (источник ионизации "электроспрей", времяпролетный анализатор, детектирование в режиме положительно заряженных ионов). Навески тетракарбоксилатов растворяли в десятикратном избытке (по молям) лигандов в токе азота и инкубировали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем к смеси добавляли обескислороженный ацетонитрил с 2 % уксусной кислотой, содержащий КСl в концентрации  $10^{-6}$  моль/л, так чтобы концентрация лиганда в пересчете на исходное количество составляла  $10^{-5}$  моль/л. Микрошприц, с помощью которого образец поступал в масс-спектрометр, предварительно промывали обескислороженным ацетонитрилом. Калибровку масс-спектрометра проводили по сигналам, принадлежащим резерпину ( $\text{MH}^+ = 609.2806$  Да) и его димеру ( $\text{MH}^+ = 1217.5540$  Да). Объем пробы, вводимой в масс-спектрометр, составлял 30 мкл, скорость подачи растворителя — 3 мкл/мин. Управление настройками и регистрацию масс-спектров проводили с помощью программы TOF control. Масс-спектры записывали с помощью программы TOF+ и обрабатывали при помощи программного обеспечения TOF explorer v. 0.2. Точная моноизотопная масса и форма изотопного распределения вычислялись при помощи программы MassPro (масс-спектрометр и про-

граммные продукты разработаны в Лаборатории биомедицинской масс-спектрометрии ИАНП РАН [11, 12]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы известно, что тетракарбоксилаты растворяются в донорных растворителях с образованием сольватированных аддуктов состава 1 к 2 соответственно [6, 7]. Для установления брутто-составов продуктов, полученных при растворении  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  в ГМФТА и ДМФА, методом масс-спектрометрии были исследованы реакционные смеси, состав которых аналогичен составу растворов, полученных в процессе калориметрических экспериментов.

В качестве примера на рис. 1, а, представлен масс-спектр аддукта тетратрифторацетата димолибдена с ГМФТА



В силу того что молибден обладает сложным изотопным распределением, и сигнал, соответствующий моноизотопной молекулярной массе, не является мажорным компонентом спектра, экспериментальный масс-спектр приводится в сравнении с теоретически рассчитанным (б) и списком молекулярных масс, соответствующим сигналам изотопного распределения (в). Как показано на рис. 1, экспериментальный и теоретический масс-спектры хорошо коррелируют между собой. Также для остальных исследуемых аддуктов карбоксилатов молибдена  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$

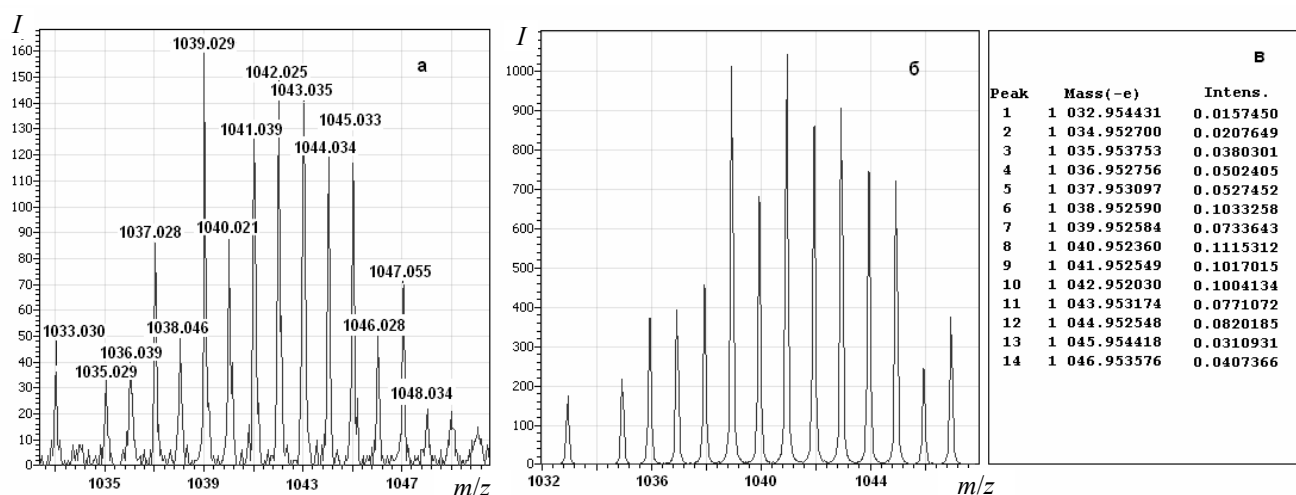


Рис. 1. Масс-спектр аддукта  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{ГМФТА}$

**Табл. 1.** Результаты калориметрических определений энтальпии растворения  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  в ГМФТА

№	Навеска, мг	$\nu$ , ммоль	Q, Дж	$\Delta H_p^\circ$ , кДж/моль
1	55.4	0.086	13.8	160.5
2	56.0	0.087	13.9	159.8
3	74.7	0.116	18.6	160.3
4	58.6	0.091	14.6	160.4
5	63.8	0.099	15.8	159.6
6	60.5	0.094	15.1	160.6
Среднее				$160.2 \pm 0.4$

**Табл. 2.** Результаты калориметрических определений энтальпии растворения  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  в ДМФА

№	Навеска, мг	$\nu$ , ммоль	Q, Дж	$\Delta H_p^\circ$ , кДж/моль
1	50.9	0.119	2.9	24.4
2	66.3	0.155	3.7	23.9
3	49.6	0.116	2.8	24.1
4	53.9	0.126	3.1	24.6
5	49.2	0.115	2.7	23.5
6	56.5	0.132	3.2	24.2
Среднее				$24.1 \pm 0.4$

в масс-спектрах были обнаружены сигналы, отвечающие молекулярной массе аддуктов  $[\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}]^+\text{K}^+$ , что полностью соответствует известным литературным данным и подтверждает корректность проводимого калориметрического эксперимента.

Результаты калориметрических определений энтальпий растворения тетратрифторацетата и тетраацетата димолибдена в донорных растворителях ГМФТА и ДМФА представлены в табл. 1, 2.

Тепловые эффекты растворения рассчитывали по формулам (1) и (2):

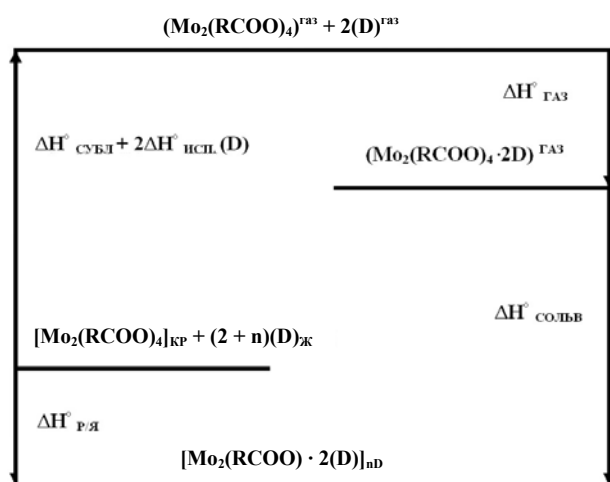
$$Q = k \cdot S, \text{ Дж}, \quad (1)$$

где  $k$  — константа калориметра (Дж/отн.ед.);  $S$  — площадь кривой (отн.ед.), соответствующая фиксируемому тепловому эффекту;

$$\Delta H_p^\circ = Q/\nu, \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

где  $\nu$  — количество вещества (моль);  $\Delta H_p^\circ$  — энтальпия растворения, кДж/моль.

Учитывая, что донорные числа Гутмана для растворителей ГМФТА ( $\text{DN} = 162.3$ ) и ДМФА ( $\text{DN} = 100.4$ ) различны, вполне естественно значительная разница в тепловых эффектах. К тому же акцепторные свойства  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$



**Рис. 2.** Термохимический цикл, связывающий образование аддуктов тетракарбоксилатов димолибдена в растворе и газовой фазе.

$\Delta H_{\text{ГАЗ}}^{\circ} = \Delta H_{\text{Р/Я}}^{\circ} - \Delta H_{\text{СУБЛ}}^{\circ} - 2\Delta H_{\text{ИСП}}^{\circ} - \Delta H_{\text{СОЛЬВ}}^{\circ}$  (кДж/моль), где

$\Delta H_{\text{ГАЗ}}^{\circ}$  — энтальпия образования  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$  из компонентов в газовой фазе;

$\Delta H_{\text{СОЛЬВ}}^{\circ}$  — энтальпия сольватации  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$  в растворителе D;

$\Delta H_{\text{Р/Я}}^{\circ}$  — энтальпия растворения кристаллического  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4$  в растворителе D;

$\Delta H_{\text{СУБЛ}}^{\circ}$  — энтальпия сублимации  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4$ ;

$\Delta H_{\text{ИСП}}^{\circ}(\text{D})$  — энтальпия испарения донора

( $\text{pK}_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.55$ ) по сравнению с  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$

( $\text{pK}_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 4.76$ ) выражены значительно сильнее, именно поэтому тепловой эффект растворения больше в случае с тетратрифторацетатом.

Одним из надежных критериев прочности образующейся в аддуктах  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{D}$  ДА-связи является энтальпия ее разрыва в газовой фазе. Полученная характеристика — энтальпия растворения  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4$  представляет собой одно из звеньев термохимического цикла (рис. 2), связывающего образование аддуктов тетракарбоксилатов димолибдена в растворе и в газовой фазе. Поэтому проведение дальнейших исследований взаимодействия  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4$  (где R = H,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) с различными донорными растворителями позволит выявить закономерности влияния свойств лигандов на изменение энтальпии разрыва ДА-связи, состав и строение аддуктов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawton D., Mason R. The Molecular Structure of Molybdenum(II) Acetate // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 921–922.
2. Cotton F.A. Dimolybdenum Tetraacetate // Acta Cryst. 1974. V. 30. P. 2768–2770.
3. Stephenson T.A., Bannister E., Wilkinson G. Molybdenum(II) Carboxylates // J. Chem. Soc. 1964. P. 2538–2541.
4. Cotton F.A., Norman J.G. Molybdenum(II) Trifluoroacetate Dimer // J. Coord. Chem. 1971. V. 1. P. 161–172.
5. Cotton F.A., Norman J.G. Molybdenum(II) Trifluoroacetate Dimer. Bipyridine Adduct // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5697–5702.
6. Aleya E.C., Campo J. Correlation of  $^{95}\text{Mo}$  NMR Chemical Shifts, Electronic Absorption Bands, and Solvent Donor Numbers for Some Dimeric  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$  Solvent Adducts // Polyhedron. 1998. V. 17. P. 275–279.
7. Girolami J.H., Mainz I.G., Andersen M.F. Coordination Complexes of Tetrakis(trifluoroacetato) dimolybdenum. A Solution  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^{31}\text{P}$  Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopic Study // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 806–810.
8. Garner C.D., Senior R.G. Inorganic Compounds Containing the Trifluoroacetate Group. Mono- and Di-Adducts of Binuclear Molybdenum(II) Trifluoroacetates // J. Chem. Soc. Dalton. 1975. P. 1171–1175.
9. Bino A., Gibson D. A New Convenient and Efficient Route to Dimolybdenum(II) Compounds from Molybdenum Oxide ( $\text{MoO}_3$ ) // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4277–4278.
10. Montgomery R.L., Melaugh R.A., Lau C.C., Meier G.H., Chan H.H., Rossini F.D. Determination of the Energy Equivalent of a Water Solution Calorimeter with a Standard Substance // J. Chem. Therm. 1977. V. 9. P. 915–936.

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет (Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Краснов И.А., Подольская Е.П.)

Материал поступил в редакцию 2.10.2008.

**CALORIMETRIC DETERMINATION OF  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$   
AND  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  ENTHALPY OF HMPA AND DMF SOLUTION.  
ADDUCTS COMPOSITIONS DETERMINATION  
WITH MASS-SPECTROMETRY METHOD**

**I. V. Slusareva<sup>1</sup>, I. A. Krasnov<sup>2</sup>, E. P. Podolskaya<sup>2</sup>, Yu. V. Kondrat'ev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg State University, Chemical department*

<sup>2</sup>*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

Calorimetric evaluation of  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  and  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  enthalpy of solution in HMPA and DMF has been performed. Using mass-spectrometry methods it has been established that formed adducts composition corresponds to formulas  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot (\text{HMPA})_2$  and  $\text{Mo}_2(\text{RCOO})_4 \cdot (\text{DMF})_2$ .