

## СТАН АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ ХРОМУ НА ПОВЕРХНІ ПРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Л.О. Давиденко, А.Г. Гребенюк, Ю.В. Плюто

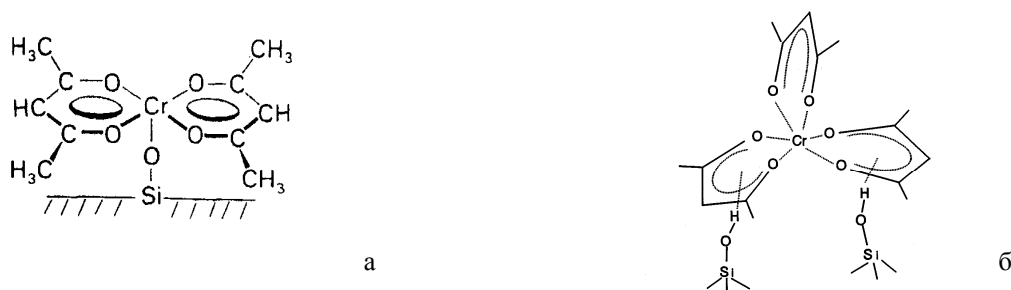
Інститут хімії поверхні Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164; e-mail: ld@diallink.net

За допомогою електронної спектроскопії дифузного відбиття та квантовохімічного моделювання охарактеризовано стан ацетилацетонату хрому (III), нанесеного на поверхню кремнезему. Зроблено спробу теоретично описати зсув смуг поглинання, що спостерігається в електронному спектрі. Спектральні дані свідчать про молекулярну форму адсорбції. За результатами розрахунків, червоний зсув смуг в спектрі нанесеного комплексу обумовлений взаємодією молекули ацетилацетонату хрому з силанольними групами поверхні кремнезему за участю атомів кисню та СН груп адсорбату.

*Silica supported chromium (III) acetylacetonate state has been characterized by means of diffuse reflectance electron spectroscopy and quantum chemical simulation. An attempt was made to describe theoretically the related absorption band shifts observed in electron spectra. Spectral data confirm the molecular adsorption. The results of calculations give us an opportunity to believe the red shift in spectral bands in the case of supported complex to be caused by the interaction of normal chromium acetylacetonate molecule with silanol groups via CH groups and/or oxygen atoms.*

### Вступ

Ацетилацетонат хрому  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  має важливе практичне значення як прекурсор нанесених каталізаторів [1-4]. Декорування поверхні кремнезему ацетилацетонатом хрому було успішно здійснено [5-9], але пояснення механізму осадження залишається предметом дискусії. Можливі поверхневі комплекси запропоновано на основі елементного аналізу (Cr/C відношення), термічного аналізу і результатів ІЧ-спектроскопії. Дані Хаукка зі співробітниками [5] свідчать про видалення одного ацетилацетонатного ліганда при хімічній взаємодії молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з силанольною групою (рис. 1, а).



**Рис. 1.** Можливі форми адсорбції  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на кремнеземі: з видаленням одного ліганда і утворенням поверхневої сполуки (а); адсорбційний комплекс (б).

Кьохлер зі співробітниками [6] припускає утворення водневих зв'язків між ОН-групами кремнезему та лігандними кільцями ацетилацетонату хрому без детального

розгляду поверхневої структури. Бабіч із співавторами [8] запропонував схему хромацетилацетонатного комплексу на поверхні кремнезему (рис. 1, б), в якій два ліганди молекули адсорбату взаємодіють з силанольними групами з утворенням водневих зв'язків, а третій ліганд через несприятливу орієнтацію не здатний до взаємодії з поверхнею. Ацетилацетонат хрому міцно сорбується на поверхні кремнезему. Підвищення температури не викликає його десорбції і призводить до видалення лігандів з поверхневого комплексу [5, 7-9].

Метою роботи є дослідження електронної структури  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , нанесеного на кремнезем, та встановлення можливих станів комплексу на поверхні за допомогою електронної спектроскопії та квантовохімічного моделювання.

### Експериментальна частина

У дослідженні використовувалась фракція розміром 0,25-0,50 мм попередньо спресованого і подрібненого пірогенного кремнезему (Aerosil 200). Ацетилацетонат хрому (Aldrich) використовувався без попередньої підготовки. Осадження  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$  на поверхні кремнезему було проведено з газової фази в реакторі проточного типу в потоці осушеного аргону.  $\text{SiO}_2$  був попередньо підготований при  $400^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Процедуру осадження проведено при  $240^\circ\text{C}$ . Вміст хрому визначався фотометрично після розчинення зразка у водному розчині  $\text{KOH}$  в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для порівняння була приготована суміш ацетилацетонату хрому з прожареним кремнеземом. Вміст хрому в суміші відповідав його кількості у зразку.

УФ-спектри дифузного відбиття одержані за допомогою спектрометра Perkin Elmer Lambda 35 з приставкою дифузного відбиття і пропускання Labsphere RSA-PE-20 в діапазоні 200-1000 нм. Спектри представлені в одиницях Кубелка-Мунка, які еквівалентні оптичній густині при вимірюванні пропускання.

### Моделі і методи розрахунків

Всі квантовохімічні розрахунки були проведені в рамках неемпіричного наближення МО ЛКАО самоузгодженого поля Хартрі-Фока (ХФ), з використанням програми GAMESS [10]. Для одержання унікального набору молекулярних орбіталей для квадруплетної електронної системи, обмежена процедура ХФ для відкритих оболонки використовувалась для систем як із закритими, так і відкритими оболонками. Використовувався відносно компактний валентно-розщеплений базисний набір, розширений за рахунок додаткової поляризаційних *d*- і *p*-функцій (3-21G\*\*). Для врахування електронної кореляції була розрахована енергетична поправка за допомогою теорії збурень другого порядку Меллера-Плессета (MP2), для рівноважних структур моделей, оптимізованих на рівні ХФ. Згідно [11], використання відносно невеликого валентно-розщепленого базисного набору дає можливість знехтувати впливом помилки перекривання базисних наборів у випадку взаємодії нейтральних молекул.

Кластерні моделі були побудовані шляхом виділення найменшої частинки кристала кремнезему, а всі розірвані міжатомні Si-O зв'язки ("вісячі валентності") насичені атомами водню (термінальні гідроксили). Молекула ортосилікатної кислоти слугувала за найпростішу модель поверхні. Такі невеликі моделі успішно використовувались раніше для моделювання ван-дер-ваальсової взаємодії, що виникає при адсорбції як малих [12], так і великих [13] молекул.

## Результати та їхнє обговорення

### 1. Структура молекули ацетилацетонату хрому

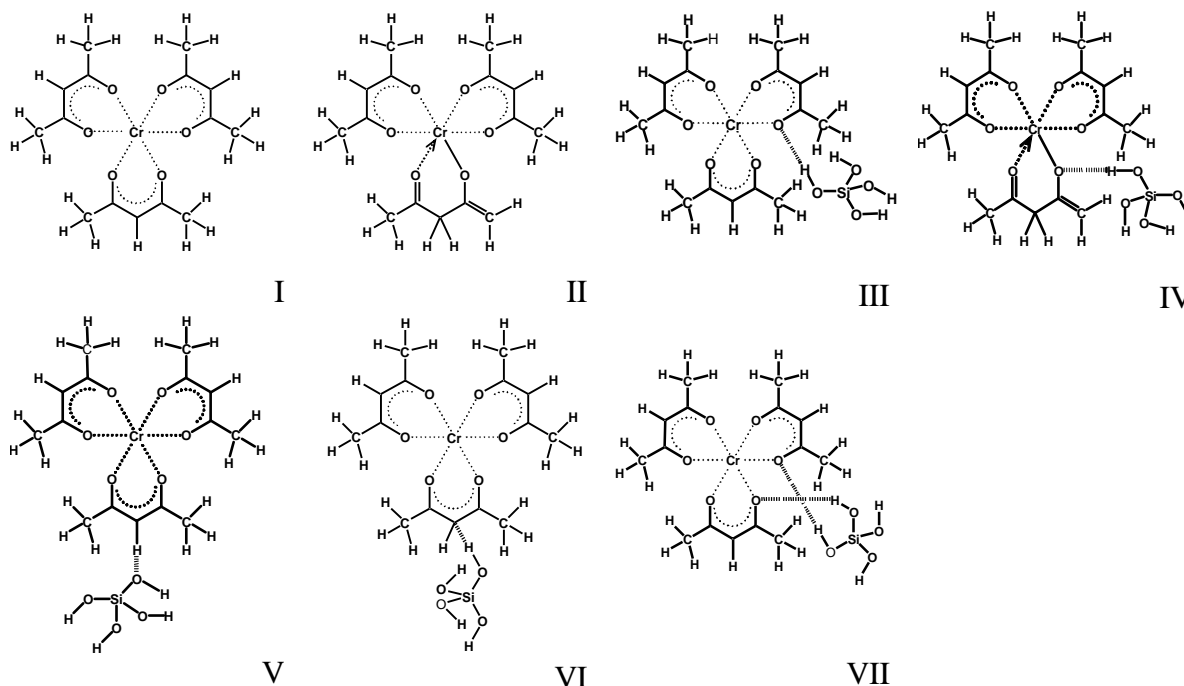
Згідно даних дифракції рентгенівських променів [14], кристалічний  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  побудований з дискретних молекул (кожна з яких має симетрію  $D_3$ ), зв'язаних силами Ван-дер-Ваальса. Нами розрахована рівноважна геометрія окремої молекули. В таблиці 1 представлено наявні експериментальні та відповідні розраховані дані (оскільки атоми водню, як правило, опускаються в рентгенографічних дослідженнях, результатах розрахунків для них не наведено). Порівнюючи результати, спостерігаємо добре узгодження, що свідчить на користь придатності використаного базисного набору.

**Таблиця 1.** Параметри внутрішньомолекулярної геометрії ацетилацетонату хрому (III)  
(довжини зв'язків, пм; кути між зв'язками, град)

Зв'язки	Експеримент	Розрахунок	Кути	Експеримент	Розрахунок
Cr – O	195,1	196,2	O – Cr – O	91,1	85,7
O – C	126,3	127,3	Cr – O – C	127,0	131,7
C – CH	138,8	138,8	O – C – CH	125,0	124,7
C – CH <sub>3</sub>	151,7	151,5	C – CH – C	125,0	121,8
O – O	278,6	283,0	CH – C – CH <sub>3</sub>	120,0	118,7
	275,4	272,0			

### 2. Структура і деякі енергетичні характеристики досліджених моделей

Досліджували електронну та просторову структуру деяких модельних комплексів, зображених на рис. 1.



**Рис. 1.** Структура молекули ацетилацетонату хрому, її ізомера та комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з ортосилікатною кислотою.

Крім нормального  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$  (I), тестувалась також його ізомерна форма (II). Обидві структури можуть утворювати водневі зв'язки (завдовжки 182,7 та 180,1 пм відповідно) з гідроксильними групами ортосилікатної кислоти (III і IV). Нормальний ацетилацетонат хрому може утворювати слабкі комплекси також за рахунок взаємодії як  $\text{C}\dots\text{O}$  типу (довжина зв'язку 238,9 пм, V), так і  $\text{C}\dots\text{H}$  типу (довжина зв'язку 319,4 пм, VI), або через утворення двох  $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$  зв'язків одночасно (довжини зв'язків 176,3 і 189,9 пм, VII).

У випадку, коли гідроксильна група орієнтована до хелатного циклу молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , як припущено в [8], не знайдено жодного локального мінімуму. Крім того, якщо гідроксильну групу ортосилікатної кислоти штучно помістити в центр цього циклу, оптимізація такої моделі призводить до структури IV. Цей факт узгоджується з результатами останніх розрахунків для молекул  $\beta$ -дикетонатів [15], згідно з якими ароматична частина лігандного циклу не включає зв'язків метал-кисень.

Деякі розраховані енергетичні характеристики вищезгаданих моделей та ортосилікатної кислоти наведені в таблиці 2. Ці дані свідчать, що молекула  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  може утворювати відносно міцні водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами (від 10 до 30 ккал/моль), а саме, за рахунок їхніх атомів кисню. Взаємодія між  $\text{C}\text{H}$  групами та ортосилікатною кислотою (структури V і VI) менш енергетично вигідна, ніж за рахунок атомів кисню молекули. Величина енергетичної щілини (різниці між енергіями граничних – нижчої вільної (LUMO) і вищої заповненої (HOMO) – молекулярних орбіталей) для досліджуваних моделей близька до 6 еВ, за винятком  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (близько 19 еВ), і тому власні орбіталі останньої не перекриваються з орбіталями комплексу. Це дає можливість пояснити незначне зміщення смуг поглинання в електронному спектрі адсорбованого  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

**Таблиця 2.** Розраховані енергетичні характеристики досліджених моделей адсорбційних комплексів.

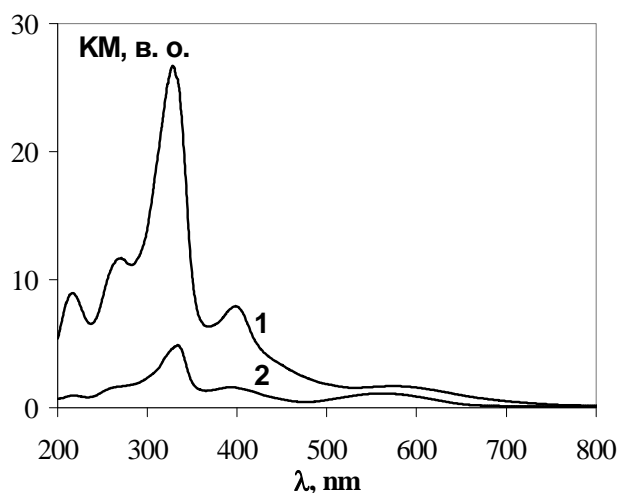
Структура	Повна енергія, а.о.		Енергія взаємодії,		Енергетична щілина, еВ
	ХФ рівень	МП2 рівень	ХФ рівень	МП2 рівень	
I	-2062,50104	-2064,78990	-	-	6,21
II	-2062,45580	-2064,74806	-	-	5,75
III	-2650,45462	-2653,31764	-22,9	-27,4	5,91
IV	-2650,41704	-2653,28590	-27,7	-33,7	5,84
V	-2650,43480	-2653,29611	-10,5	-13,9	6,19
VI	-2650,44120	-2653,31131	-14,5	-23,4	6,06
VII	-2650,46547	-2653,32784	-29,7	-33,8	5,99
$\text{Si}(\text{OH})_4$	-587,91704	-588,48406	-	-	18,77

### 3. Електронні спектри ацетилацетонату хрому (III), адсорбованого на поверхні кремнезему.

Спектри дифузного відбиття нанесеного на кремнезем  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (крива 1) і суміші носія і модифікатора з тим же вмістом (1,6 мас.%) хрому (крива 2) наведені на рис. 2. Вигляд спектру нанесеного ацетилацетонату хрому слабо відрізняється від спектру суміші вихідних компонентів, що може бути свідченням лише незначних змін в електронній структурі комплексу і, таким чином, підтверджує зроблене раніше припущення [8] про молекулярну форму адсорбції ацетилацетонату. В обох випадках спостерігається п'ять смуг (таблиця 3). Додаткова слабка смуга (близько 435 нм) помітна у вигляді плеча у спектрі 1. Деякі смуги поглинання адсорбату помітно зміщені в довгохвильову область. Інтенсивність смуг у спектрі

нанесеного  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  більша, ніж у спектрі суміші вихідних компонентів з тим же вмістом хрому. Це може бути викликане ефектом дисперсності.

Віднесення смуг зроблено на основі літературних даних [16], враховуючи групу симетрії ( $D_3$ ) комплексу (табл. 3). Позначення орбіталей відбиває їхню переважну локалізацію і склад. Згідно [17], спектральний зсув для адсорбованих молекул можна пояснити в рамках концепції фронтальних орбіталей Фукуї, тобто через різне збурення LUMO і HOMO, що призводить до збільшення або зменшення енергетичної щільності і, тим самим, – до синього або червоного зсуву смуг поглинання.



**Рис. 2.** УФ-спектри дифузного відбиття нанесеного на кремнезем  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (1) і його суміші з аеросилом (2).

**Таблиця 3.** Віднесення смуг поглинання в електронних спектрах нанесеного  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  і його суміші з кремнеземом.

Нанесений $\text{Cr}(\text{acac})_3$	Суміш $\text{Cr}(\text{acac})_3$ з $\text{SiO}_2$	Віднесення
220	220	$\pi_3(e) \rightarrow \pi_4(a_1)$
265	258	$\pi_3(e) \rightarrow \pi_4(e)$ ; $\pi_3(a_2) \rightarrow \pi_4(a_1)$
330	330	$d(e_t) \rightarrow \pi_4(a_1)$ ; $d(e_l) \rightarrow \pi_4(e)$
399	392	$S \rightarrow T$
435	*	${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E$
568	560	${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2 + {}^4E$

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 2, можна дійти висновку, що взаємодія молекули ацетилацетонату хрому (III) з активними центрами поверхні кремнезему через СН групи або атоми кисню повинна призводити до зменшення ширини енергетичної щільності на 0,02–0,30 еВ, що викликає червоний зсув в електронному спектрі. Але однозначної кореляції між енергією взаємодії і спектральним зсувом не існує.

## Висновки

Осадження ацетилацетонату хрому на кремнеземі з газової фази веде до його закріплення на поверхні. УФ-спектроскопія дифузного відбиття свідчить на користь лише незначних змін в координаційній сфері хрому, які не призводять до деструкції комплексу. На основі цих результатів зроблено висновок про молекулярну форму адсорбції.

Квантовохімічне моделювання показало, що жодної стабільної структури не утворюється у випадку, коли гідроксильна група модельної ортосилікатної кислоти орієнтована до центру ацетилацетонатного хелатного циклу.

Результати розрахунків дають нам можливість вважати, що червоний зсув обумовлено взаємодією нормальної молекули ацетилацетонату хрому (III) з силанольними групами поверхні кремнезему через СН групи або атоми кисню адсорбату. Другий спосіб взаємодії енергетично більш вигідний.

## Література

1. Kenvin J.C., White M.G., Mitchell M.B. Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts // Langmuir. – 1991. – V. 7. – P.1198-1205.

2. Surface characteristics and activity of chromia/alumina catalysts prepared by atomic layer epitaxy / A. Kytökivi, J.P. Jacobs, A. Hakuli, J. Meriläinen, H.H. Brongersma // *J. Catal.* – 1996. – V. 162. – P.190-197.
3. Rao R.R., Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. Ethylene polymerization over chromium complexes grafted onto MCM-41 materials // *Chem. Commun.* – 1999. – P.445-446.
4. Synthesis, spectroscopy and catalysts of [Cr(acac)<sub>3</sub>] complexes grafted onto MSM-41 materials: formation of polyethylene nanofibers within mesoporous crystalline aluminosilicates / B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J. Pelgrims, R.A. Schoonheydt, P. Bodart, G. Debras, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6, N 16. – P.2960-2970.
5. Haukka S., Lakomaa E.L., Suntola T. Chemisorption of chromium acetylacetonate on porous high surface area silica // *Appl. Surf. Sci.* – 1994. – V. 75. – P.220-227.
6. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts / S. Köhler, M. Reiche, C. Frobel, M. Baerns // *Stud. Surf. Sci. Catal.* - 1995. – V. 91. – P.1099.
7. Mechanistic study of the supported chromium (III) precursors for ethene polymerization catalysts / V.J. Ruddik, P.W. Dyer, G. Bell, V.C. Gibson, J.P.S Badyal // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P.11062-11066.
8. Thermal transformations of chromium acetylacetonate on silica surface / I. Babich, Yu. Plyuto, P. Van der Voort, E.F. Vansant // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 189. – P.144-150.
9. Hakuli A., Kytökivi A. Binding of chromium acetylacetonate on a silica support // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P.1607-1613.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic - structure system: Review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P.1347-1363.
11. Hobza P., Zahradník R. Intermolecular complexes: The role of van der Waals systems in physical chemistry and in biodisciplines. – Prague: Academia, 1988. – 376 p.
12. Civaleri B., Garrone E., Ugliengo P. Ab initio study of the adducts of small molecules with the isolated hydroxyls of silica and the Brønsted site in zeolites: a comparison between B3-LYP and MP2 methods // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 13. – P.2373-2382.
13. Pelmenschikov A., Leszczynski J. Adsorption of 1,3,5-trinitrobenzene on the siloxane sites of clay minerals: ab initio calculations of molecular models // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 33. – P.6886-6890.
14. Morosin B. The crystal structure of trisacetylacetonatochromium (III) // *Acta Cryst.* – 1965. – V. 19. – P.131-137.
15. Слизнев В.В., Лапшина С.В., Гиричев Г.В. Неэмпирическое исследование геометрии и электронной структуры молекул Sc(MDA)<sub>2</sub> и Sc(MDA)<sub>3</sub> // *Журн. структ. химии.* – 2002. – Т. 43, № 6. – С.989-1000.
16. Устинов А.Ю., Устинова О.М., Вовна В.И., Казачек М.В. Электронные спектры поглощения и электронная структура трис-β-дикетонатов хрома // *Коорд. химия* – 1994. – Т. 20, № 8. – С.600-603.
17. Dunken H.H., Lygin V.I. Quantenchemie der Adsorption an Festkörper-berflächen. – Leipzig:VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978. – 288 S.