

ДЕСТРУКЦИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА (III), АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Е.М. Демяненко, А.Г. Гребенюк, В.М. Богатырёв,
М.В. Галабурда, В.А. Покровский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

*Теоретически исследованы вероятные пути протекания реакций термической деструкции ацетилацетоната железа (III), адсорбированного на поверхности высокодисперсного кремнезема. Неэмпирическим квантово-химическим методом Хартри-Фока-Рутана с использованием базисного набора 3-21G** выполнены расчеты полной энергии участников реакций. Оценены энергетические эффекты возможных каналов деструкции.*

*This paper is concerned with the probable destruction routes of thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate adsorbed on high disperse silica surface. Calculations of total energy of the participants of reactions by means of non-empirical Hartree-Fock-Roothaan method using 3-21G** base sets have been carried out. The energy effects of probable destruction routes were estimated.*

Введение

Интерес к различным аспектам строения и свойств комплексов ацетилацетонатов металлов ($M(АсАс)_n$) связан с широким применением этих соединений в современной технике, химической промышленности и медицине. Физико-химические свойства, определяющие использование этих соединений, обусловлены особенностями строения их молекул и, главным образом, свойствами связи металл-лиганд, зависящими от её электронных и энергетических параметров, которые изучаются как экспериментальными, так и теоретическими методами.

β -Дикетонаты металлов обладают рядом практически ценных характеристик, обуславливающих разнообразные аспекты их применения в качестве катализаторов процессов окисления, присоединения, полимеризации, для разделения смесей редкоземельных элементов, а также при получении металлических и оксидных покрытий. В последние годы интерес к β -дикетонатам вновь возрос, так как, благодаря своей летучести и устойчивости они оказались удобными исходными соединениями для введения металлов в состав высокотемпературных сверхпроводящих пленок методом осаждения из газовой фазы [1].

Летучесть и термическая стабильность β -дикетонатов – основополагающие факторы при использовании их в технологии получения пленок. Но анализ термической устойчивости этих соединений в литературе представлен сравнительно мало [2].

При исследовании адсорбции органических молекул на поверхности кремнезема возникает проблема учета изменения реакционной способности молекул в адсорбированном состоянии по сравнению со свободным. Экспериментальными методами не всегда удается установить элементарные стадии протекания реакций, например, механизм образования полимерных продуктов уплотнения на поверхности катализатора и

характер связи их с поверхностью кремнезема. Описание элементарных актов реакции деструкции на молекулярном уровне требует знания пространственного строения и энергетических характеристик промежуточных соединений.

Возможности квантовомеханических исследований ацетилацетонатов *d*-элементов ограничиваются сложностью электронного строения соединений, содержащих шестикоординированные атомы металла, и высокой мультиплетностью их молекул. Отсюда необходимость учитывать в расчетах атомные поляризационные функции, что требует дополнительных затрат вычислительного времени.

На основании результатов квантово-химических расчетов в работе определено пространственное строение фрагментов молекул ацетилацетоната железа, образование которых возможно при термической деструкции, а также энергетические характеристики соответствующих реакций. Вместе с анализом экспериментальных масс-спектров продуктов разложения, это позволило определить вероятные пути термической деструкции.

Объекты и методы исследования

Исходные геометрические параметры молекулы $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ были взяты из работы [3]. Она может существовать в разных спиновых состояниях. Поэтому сначала были проведены поиски наиболее устойчивого изомера и определение оптимальной мультиплетности. Расчеты выполнены неэмпирическим ограниченным методом Хартри-Фока-Рутана для открытых оболочек с использованием базисного набора 3-21G** [4] с помощью программы GAMESS (версия 7.1 «Tornado»), созданной проф. А.А. Грановским в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Россия) [5].

Включение поляризационных *p*-орбиталей на атомах водорода и *d*-орбиталей на всех остальных атомах в базисный набор необходимо для корректного описания водородных связей, которые могут возникать при образовании адсорбционных комплексов [6]. Для исключения суперпозиционной ошибки базисного набора, при определении энергии образования комплексов производилось сравнение полных энергий этих комплексов с энергиями ассоциатов, образованных молекулами исходных веществ или продуктов реакции.

Для анализа на молекулярном уровне возможных элементарных стадий деструкции ацетилацетоната железа (III), протекание которых предположено в работе [7] для объяснения экспериментальных результатов, рассмотрены модели изомерных структур продуктов превращений, определено оптимальное пространственное строение допустимых конформеров всех участников процессов и для последующих расчетов выбраны структуры с наименьшей энергией.

Поверхность кремнезема моделировалась молекулой ортокремниевой кислоты состава H_4SiO_4 , из-за необходимости экономии времени расчетов. В образование адсорбционных комплексов основной вклад вносит ковалентное и водородное связывание, носящие локальный характер, поэтому нет необходимости в использовании кластерных моделей большого размера [8].

Образцы для масс-спектрометрических исследований синтезировали на пирогенном кремнеземе А-300 стандартным методом пропитки раствором ацетилацетоната Fe(III) в CCl_4 , с последующим удалением растворителя при температуре 333 – 353 К на воздухе. Содержание железа в образце 0,2 ммоль/г SiO_2 .

Исследования проводили при помощи масс-спектрометра MX-7304A (Украина) с приставкой для термопрограммированных исследований. Измерительный комплекс состоял из кварцевой кюветы с нагревателем для образца, устройства для термопрограммированного повышения температуры, кюветы и компьютера. Методика исследования

ТПД МС детально описана в [9, 10]. Масса образца составляла 1,0 – 1,5 мг, скорость нагревания – 10 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Сопоставление рассчитанных геометрических параметров молекулы $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ с экспериментальными рентгеноструктурными данными, а также с результатами аналогичных расчетов, известных в литературе [3], показывает весьма неплохое согласие экспериментальных и расчетных литературных данных с результатами, полученными при использовании базисного набора 3-21G**, что говорит о корректности его применения (табл. 1).

Таблица 1. Геометрические параметры молекулы ацетилацетоната железа (III) (длины связей – нм, валентные углы – град.).

Геометрические параметры	Эксперимент [3]	Расчет с базисным набором	
		3-21G* [3]	3-21G**
Длины связей:			
Fe–O	1,95	1,98	1,98
C–O	1,28	1,27	1,27
C–C	1,42	1,39	1,39
C–CH ₃	1,53	1,51	1,51
Углы:			
OFeO	90,0	84,	83,5
FeOC	131,0	133,0	132,4
OCC	119,0	124,0	123,4
CCC	130,0	122,0	123,6
C–C–CH ₃	120,0	120,0	119,3
O–C–CH ₃	121,0	116,0	116,2

Изомер $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$, имеющий наименьшую энергию и изображенный на рис. 1, имеет точечную симметрию D_3 . Он представляет собой высокоспиновый комплекс с мультиплетностью 6.

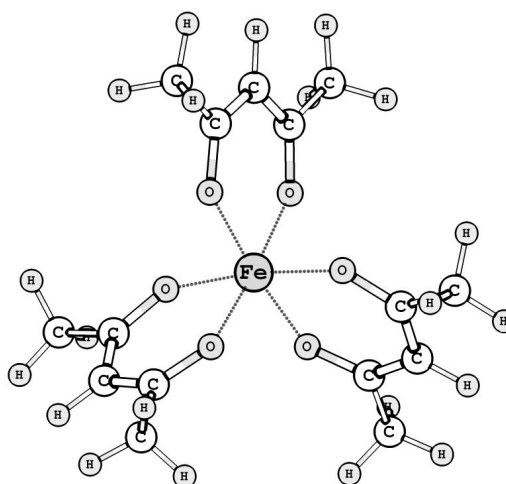
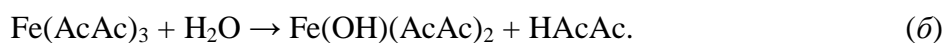
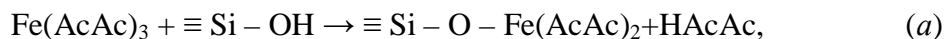


Рис. 1. Наиболее устойчивый изомер ацетилацетоната железа (III).

Масс-спектрометрический анализ продуктов термической деструкции ацетилацетоната железа (III), адсорбированного на поверхности кремнезема, показывает, что

при термическом распаде $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ образуются фрагменты с массами 43, 58, 85 и 100 а.е.м. В [7] предложены две схемы начальной стадии деструкции $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$:



Из термограмм (рис. 2) видно, что этот процесс происходит в два этапа. На первом – идет преимущественно удаление молекул ацетилацетона (100 а. е. м.) из комплекса, а на втором – выделение ацетона (58 а. е. м.). Регистрируются также осколки с массами 85 (предположительно фрагмент $\text{COCH}_2\text{CONCH}_3^+$), 43 (группа CH_3CO^+) и 15 а. е. м. (CH_3^+). Представляет интерес установить, какие превращения при этом претерпевают ацетилацетонат железа (III) и ацетилацетон.

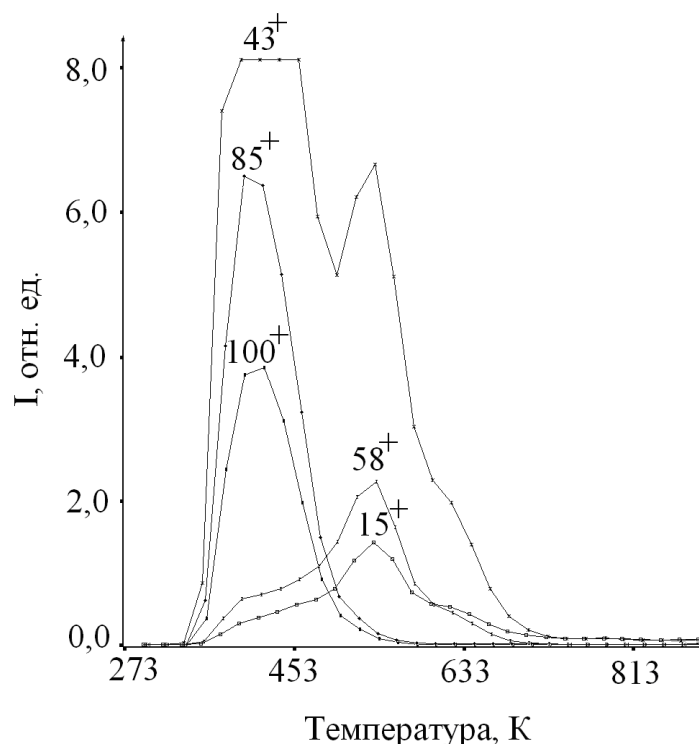


Рис. 2. Термограммы регистрации положительных ионов в масс-спектрах при деструкции $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ на поверхности кремнезема А-300.

В литературе предполагается, что термическая деструкция $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ сопровождается переходом иона металла из трехвалентного в двухвалентное состояние и выделением лиганда, причем распад идет по радикальному механизму [2]. Поэтому были рассмотрены в основном радикальные каналы деструкции.

Исследованы комплексы ацетилацетоната железа (III) и ортокремневой кислоты, моделирующие физическую и химическую адсорбцию (рис. 3, а и б). Кроме того, обнаружено существование стабильного комплекса (рис. 3, в), который отличается от комплекса (б) тем, что в нем есть три лиганда, но один из них монодентатный, и координационное число иона железа в нем равно 6, а в комплексе (б) ион железа пятикоординирован и в нем имеются два лиганда.

Расчеты показывают, что при физической адсорбции ацетилацетоната железа (III) выделяется 233 кДж/моль энергии. Эта величина представляется несколько завышенной, что может быть обусловлено очень малыми размерами модели поверхности, а также

недостаточным размером базисного набора (это приводит к переоценке энергии водородных связей). Результаты расчетов величин энергетических эффектов реакций термических превращений молекулы ацетилацетоната железа (III) свидетельствуют, что при повышении температуры сначала образуется комплекс (а) (при этом поглощается 40 кДж/моль энергии), затем – при дальнейшем повышении температуры – этот комплекс переходит в комплекс (б) с понижением координационного числа железа на единицу и отщеплением молекулы ацетилацетона (на это требуется еще 109 кДж/моль). При гидролитической деструкции ацетилацетоната железа (III) в газовой фазе (схема в) поглощается энергия 175 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что эти реакции могут протекать параллельно.

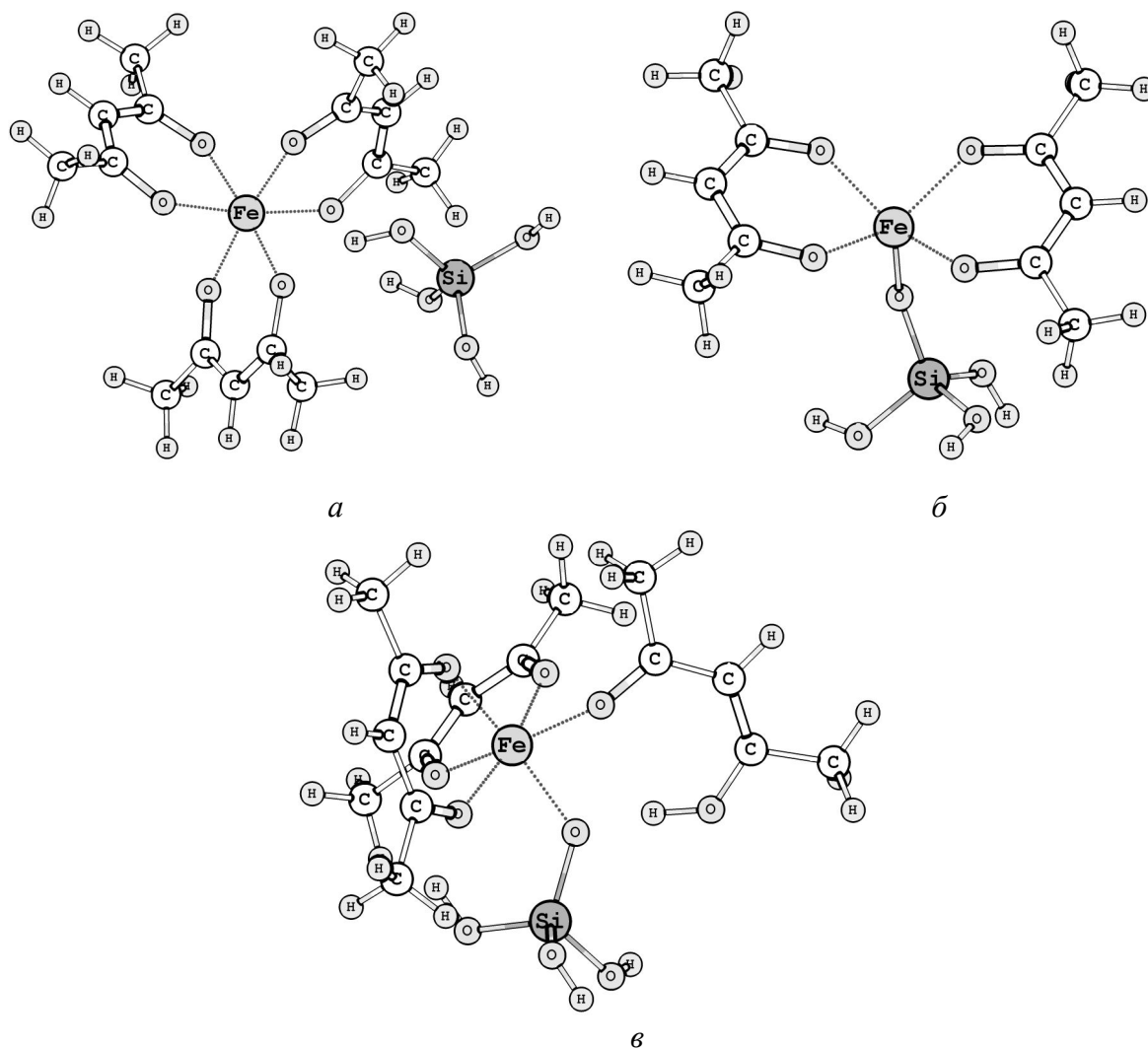


Рис. 3. Адсорбционные комплексы ацетилацетоната железа (III) с ортокремниевой кислотой, моделирующие а – физическую, б и в – химическую адсорбцию.

Монодентатный лиганд в комплексе (рис. 3, в) легче всего подвергается деструкции. Предполагается, что этот процесс – радикальный (рис. 4).

Ацетилацетон, в свою очередь, может либо присоединяться к поверхности кремнезема с образованием связей Si–O–C и в хемосорбированном состоянии подвергаться термораспаду (рис. 5), либо разлагаться в газовой фазе:



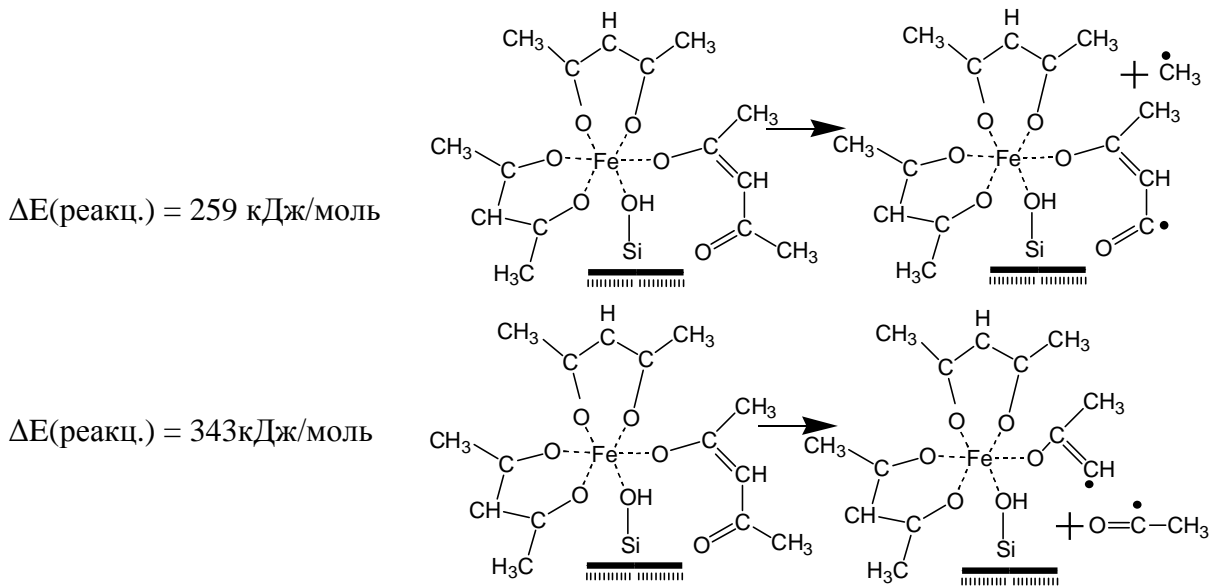


Рис. 4. Возможные каналы деструкции монодентатного лиганда адсорбционного комплекса.

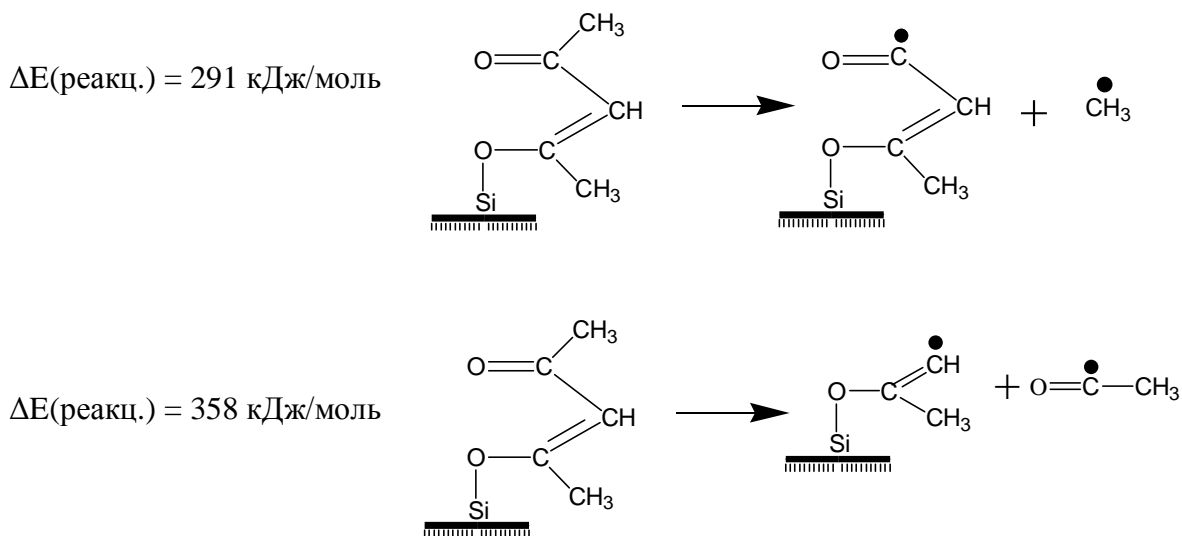


Рис. 5. Возможные каналы деструкции ацетилацетона, привитого к поверхности кремнезема.

Рассмотрен также канал разложения ацетилацетона при взаимодействии с поверхностью кремнезема (рис. 6) с выделением молекулы ацетона; в этом случае поглощается всего 10 кДж/моль.

Результаты расчетов показывают, что прививка ацетилацетона к поверхности кремнезема облегчает его распад.

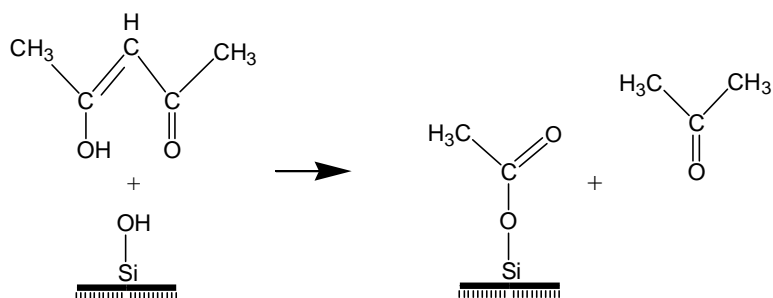


Рис. 6. Один из возможных каналов деструкции ацетилацетона.

Выводы

На поверхности кремнезема для $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ характерна физическая адсорбция. При повышении температуры происходят структурные превращения в координационной сфере комплекса с разрывом одной из координационных связей $\text{Fe}\cdots\text{O}$ и последующим отщеплением молекул ацетилацетона, часть из которых может прививаться к поверхности кремнезема и претерпевать дальнейшее разложение с образованием более мелких фрагментов, важнейший из которых - ацетон.

Литература

1. Низельский Ю.Н., Тищенко С.С. Липатова Т.Э. Структура и каталитические свойства комплексов β -дикетонатов металлов с кислородсодержащими соединениями // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов (под ред. В.И. Спицина). – М.: Наука, 1985. – С.236 – 241.
2. Цыганова Е.И., Дягилева Л.М. Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакции термораспада // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 4. – С.334 – 349.
3. Слабженников С.Н., Рябченко О.Б., Куартон Л.А. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-ацетилацетоната железа // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 519 – 524.
4. Кларк Т. Компьютерная химия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 355 с.
5. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347 – 1363.
6. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 103 с.
7. Гаева М.В., Місчанчук Б.Г. Термодесорбційна мас-спектрометрія ацетилацетонату заліза на поверхні кремнезему // Наноматеріали в хімії, біології та медицині (15 – 17 травня 2007 р.). – Київ: ІХП ім. О.О.Чуйка, 2007.
8. Давиденко Л.О. Гребенюк А.Г., Плюто Ю.В. Стан ацетилацетонату хрому на поверхні пірогенного кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 40 – 45.
9. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) of dispersed oxides // Ads. Sci. & Technol. – 1997. – V. 14, № 5. – P. 301 – 317.
10. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry // J. Therm. Anal. and Calorimetry. – 2000. – V. 62. – P. 407 – 415.