

УДК 544.723 + 544.174.2 + 544.174.3 + 544.183.2

## АДСОРБЦІЙНІ КОМПЛЕКСИ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ НА ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО $\text{SiO}_2$ В ПРОЦЕСІ ПАРОФАЗНОГО МОДИФІКУВАННЯ

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

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Вивчено механізм модифікування поверхні пірогенного  $\text{SiO}_2$  з частинками розміром 12 нм пароподібним  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  при 463 К в струмені аргону. Встановлено, що в таких умовах має місце адсорбція  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  за рахунок утворення водневих зв'язків між атомами кисню ацетилацетонатних лігандів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та атомами водню гідроксильних груп поверхні  $\text{SiO}_2$ , що передуює заміщенню лігандів вище 500 К та утворенню зв'язків  $\text{SiO}-\text{Cr}$ . Про утворення водневого зв'язку свідчить довгохвильовий зсув на 2–8 нм смуг  $\pi \rightarrow \pi$ ,  $d \rightarrow \pi$  та  $d \rightarrow d$  переходів в УФ спектрі та низькочастотний зсув на  $4 \text{ см}^{-1}$  смуги коливань  $\nu_s (\text{C}^{\text{---}} \text{C}^{\text{---}} \text{O})$  в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  внаслідок адсорбції на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

### ВСТУП

Адсорбція  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  є необхідним етапом синтезу нанесених катализаторів та сорбентів. Структура адсорбційних комплексів, що утворюються при цьому, досліджена методами ІЧ спектроскопії, термогравіметрії та кількісного хімічного аналізу [1–5]; запропоновано два альтернативні варіанти закріплення  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$ . В першому адсорбовані молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  утворюють водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  [1, 3–5]. В другому – має місце хімічна взаємодія молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  із заміщенням лігандів та утворення поверхневих груп  $\equiv \text{SiO}-\text{Cr}(\text{acac})_2$  [2, 5]. При описі адсорбційних комплексів ацетилацетонатні ліганди постулюються як циклічні структури з делокалізованими  $\pi$ -електронами. Проте, такий спрощений підхід не враховує неоднорідного розподілу електронної густини вздовж зв'язків  $\text{C}^{\text{---}} \text{C}^{\text{---}} \text{O}$  та різних властивостей  $\text{C}-\text{H}$  і  $\text{C}^{\text{---}} \text{O}$  груп, здатних утворювати водневі зв'язки.

Висновок про склад поверхневих комплексів, що утворюються в тому чи іншому випадку, ґрунтується на результатах термогравіметричного та кількісного хімічного аналізу (відношення  $\text{C}/\text{Cr}$ ). Вважається, що при  $\text{C}/\text{Cr} = 15$  молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  адсорбовані на поверхні  $\text{SiO}_2$  з утворенням водневих зв'язків в

складі  $\equiv \text{Si}-\text{OH} \cdots \text{acacCr}(\text{acac})_2$ , а при  $\text{C}/\text{Cr} = 10$  має місце ковалентне зв'язування комплексу з заміщенням одного ліганда і утворенням груп  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Cr}(\text{acac})_2$ . Проте, можливі й інші поверхневі структури, кількісний склад яких відповідає тим же значенням  $\text{C}/\text{Cr}$ . Заміщення ацетилацетонатного ліганда в молекулі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  зменшує координаційне число іона хрому і сприяє його донорно-акцепторній взаємодії з нейтральними молекулами ацетилацетону та води, які можуть бути присутніми на поверхні. Для поверхневих груп  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Cr}(\text{acac})_2 \cdots \text{Hacac}$  і  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Cr}(\text{acac})_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , що утворюються при цьому, мольне відношення  $\text{C}/\text{Cr}$  становить відповідно 15 і 10. Таким чином, описані в літературі [1–5] механізми закріплення  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$ , не є однозначно визначеними і потребують подальшого з'ясування та конкретизації з врахуванням умов модифікування.

Метою даної роботи було дослідження методами УФ і ІЧ спектроскопії та квантовохімічним моделюванням адсорбційних комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні пірогенного  $\text{SiO}_2$  в процесі парофазного модифікування.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Парофазне модифікування поверхні пірогенного  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200, Evonik Degussa AG, розмір частинок 12 нм, 200 м<sup>2</sup>/г)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

\* контактний автор l.davydenko@yahoo.com

(Aldrich, 97 %) при 463 K в струмені сухого аргону було проведено в реакторі проточного типу згідно з методикою [4], що приводить до адсорбції  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  в молекулярному стані. Вміст хрому на поверхні  $\text{SiO}_2$  після адсорбції  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (зразок позначений як  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ ) становив  $0.69 \text{ Cr}/\text{nm}^2$ . За результатами кількісного аналізу відношення  $\text{C}/\text{Cr}$  дорівнювало 14.7, що свідчило про присутність трьох ацетилацетонатних лігандів в складі адсорбованого комплексу. Для порівняння було приготовано механічну суміш  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{SiO}_2$  (зразок позначений як  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$ ) з вмістом хрому  $0.69 \text{ Cr}/\text{nm}^2$ .

УФ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$  і  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  в діапазоні 190–1100 нм реєстрували з використанням спектрофотометра Lambda 35 (PerkinElmer, Inc.) з приставкою дифузного відбиття/пропускання Labsphere RSA-PE-20. Спектри були нормовані відносно стандарту дифузного відбиття "Spectralon", який постачався з приставкою. ІЧ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  в діапазоні 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  реєстрували з використанням ІЧ спектрометра з фур'є-перетворенням Nexus Nicolet (Thermo Scientific) з приставкою відбиття Smart Collector. Безпосередньо перед реєстрацією ІЧ спектрів готували суміш зразків з  $\text{KBr}$  у співвідношенні 1 : 10 (за винятком  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  – 1 : 50). Спектри були нормовані відносно  $\text{KBr}$ .

Кластерні моделі адсорбційних комплексів були побудовані ізольованням найменшої частинки кристалу  $\text{SiO}_2$ . При конструюванні всі розірвані міжатомні зв'язки  $\text{Si}-\text{O}$  ("вісячі валентності") насичувались атомами водню, утворюючи термінальні гідроксильні групи, і проста молекула ортокремнієвої кислоти  $\text{Si}(\text{OH})_4$  виступала як модель поверхневої гідроксильної групи. Квантовохімічні розрахунки рівноважної геометрії та енергетичних характеристик окремої молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  і комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Si}(\text{OH})_4$  були проведені в рамках неемпіричного наближення МО ЛКАО самоузгодженого поля Хартрі-Фока з використанням програми GAMESS (версія FireFly 7.1G) [6]. Для одержання єдиного набору молекулярних орбіталей для квартетної електронної системи обмежена процедура Хартрі-Фока для відкритих оболонки застосовувалась для систем як із закритими, так і з відкритими оболонками. Використовувався мінімальний валентно-розщеплений базисний набір, розширений за рахунок додавання

поляризаційних  $d$  і  $p$  функцій (3-21G\*\*). Результати розрахунків, наведені у попередньому дослідженні [7], були уточнені методом теорії функціоналу електронної густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та розширеного базисного набору 6-31G\*\*. Коливальні спектри рівноважних структур були розраховані в гармонічному наближенні.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Модифікування пірогенного  $\text{SiO}_2$  при 463 K спричиняє зміну його забарвлення від білого до зеленого внаслідок адсорбції  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Близький вигляд УФ спектрів  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  і  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$  (рис. 1) свідчить про незначні зміни в електронній структурі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  при взаємодії з  $\text{SiO}_2$ . В УФ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$  спостерігаються смуги поглинання при 218, 328, 391 і 564 нм та плече близько 260 нм (табл. 1), які відповідають  $\pi \rightarrow \pi$ ,  $d \rightarrow \pi$  та  $d \rightarrow d$  переходам в молекулі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  [8]. В спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  смуги поглинання зміщені в довгохвильову область і спостерігаються при 220, 265, 330, 399 і 568 нм. Спектральний зсув для адсорбованих молекул можна пояснити зміною величини їх енергетичної щільності внаслідок різного збурення граничних орбіталей [9].

В ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  (рис. 2.) спостерігаються смуги 400–1200, 1630, 1750–2400, 2700–3700 і 3750  $\text{cm}^{-1}$ , характерні для вихідного  $\text{SiO}_2$  (табл. 2), а також ряд інтенсивних смуг в діапазоні 1250–1600  $\text{cm}^{-1}$ , характерних для коливань ацетилацетонатних лігандів [10, 11], які також спостерігаються в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Зменшення інтенсивності смуги коливань  $\nu(\text{O}-\text{H})$  вільних силанольних груп при 3750  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ , порівняно зі спектром вихідного  $\text{SiO}_2$ , свідчить про участь груп  $\text{O}-\text{H}$  у взаємодії з молекулами  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , що добре узгоджується з літературними даними [2, 4–5]. Для з'ясування структури адсорбційних комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  доцільний аналіз ІЧ спектрів в діапазоні 1250–1600  $\text{cm}^{-1}$ . Проте, смуги в цій області мають складну природу і обумовлені взаємодією декількох коливань, що унеможливорює однозначне визначення поверхневих структур без використання теоретичних розрахунків.

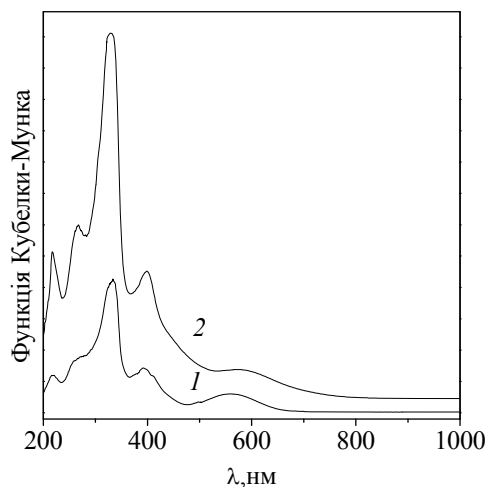


Рис. 1. УФ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$  (1) і  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  (2)

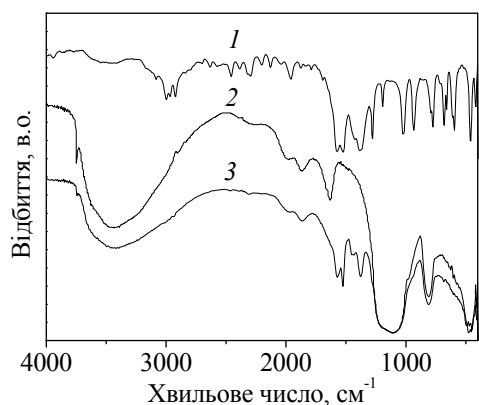


Рис. 2. ІЧ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (1),  $\text{SiO}_2$  (2) та  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  (3)

Таблиця 1. Віднесення смуг поглинання в УФ спектрах  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$  і  $\text{Cr}(\text{acac})_3 / \text{SiO}_2$

Віднесення	$\lambda$ , нм	
	$\text{Cr}(\text{acac})_3 \sim \text{SiO}_2$	$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$
$\pi_3(e) \rightarrow \pi_4(a_1)$	218	220
$\pi_3(e) \rightarrow \pi_4(e)$	260	265
$\pi_3(a_2) \rightarrow \pi_4(a_1)$		
$d(e_i) \rightarrow \pi_4(a_1)$	328	330
$d(e_i) \rightarrow \pi_4(e)$		
$S \rightarrow T$	391	399
${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2 + {}^4E$	564	568

Таблиця 2. Віднесення характеристичних смуг в ІЧ спектрі  $\text{SiO}_2$

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Віднесення
1200	$\nu(\text{Si-O})$ , $\delta(\text{Si-O-Si})$ , $\delta(\text{Si-O-H})$ і $\delta(\text{O-Si-O})$ [12, 13]
1630	$\delta(\text{O-H})$ молекул $\text{H}_2\text{O}$ [14]
1750–2400	смуги обертонів та комбінаційних частот [15, 16]
2700–3700	суперпозиція коливань $\nu(\text{O-H})$ у складі зв'язаних водневими зв'язками силанольних груп [12, 13, 17] та молекул $\text{H}_2\text{O}$ [14]
3750	$\nu(\text{O-H})$ вільних силанольних груп [12, 17]

Для молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (I),  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (II), кето- та енольної форм ацетилацетону (відповідно к-Насас (III) та е-Насас (IV)) і  $\text{H}_2\text{O}$  (V) та комплексів (VI-XII), що моделюють взаємодію  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$ , була розрахована рівноважна геометрія (рис. 3–5). Для рівноважних структур встановлені повна енергія ( $E_{\text{пов}}$ ) і величина енергетичної щільності ( $E_g$ ) та розрахована енергія взаємодії ( $E_{\text{вз}}$ )  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (табл. 3).

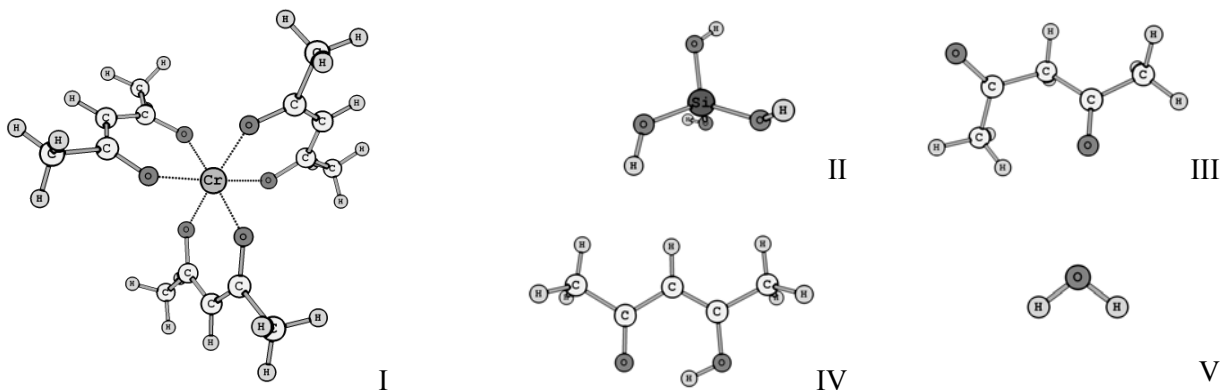


Рис. 3. Рівноважна просторова будова молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (I),  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (II), к-Насас (III), е-Насас (IV) та  $\text{H}_2\text{O}$  (V)

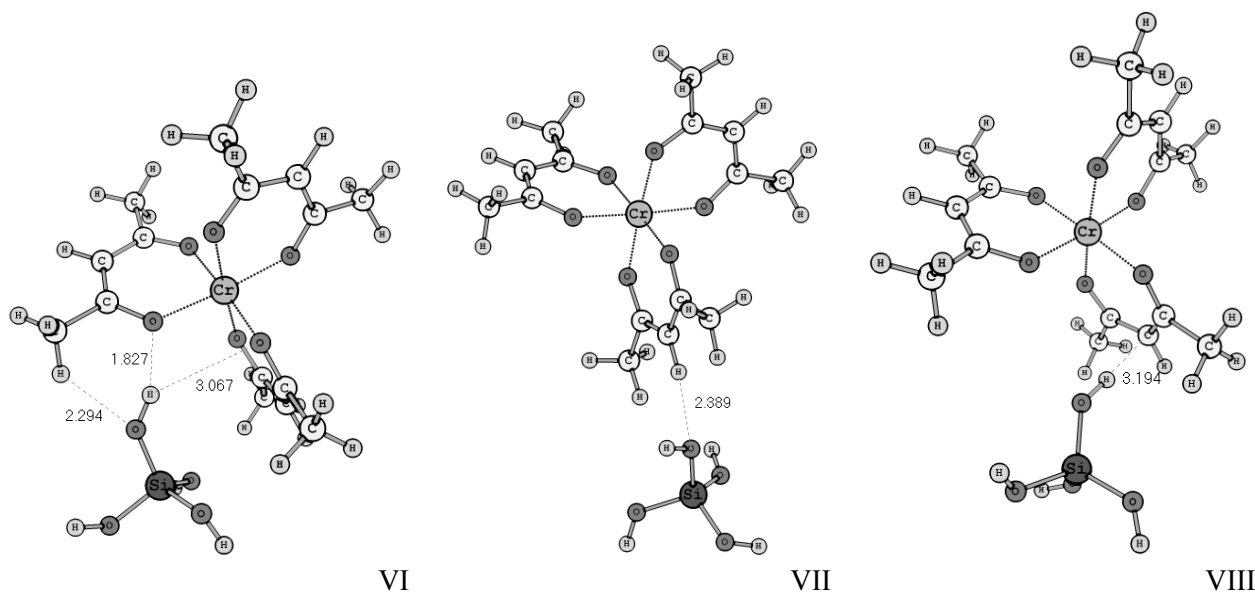


Рис. 4. Комплекси  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , що моделюють водневий зв'язок між  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  (VI – рівноважна геометрія, VII-VIII – стартова геометрія)

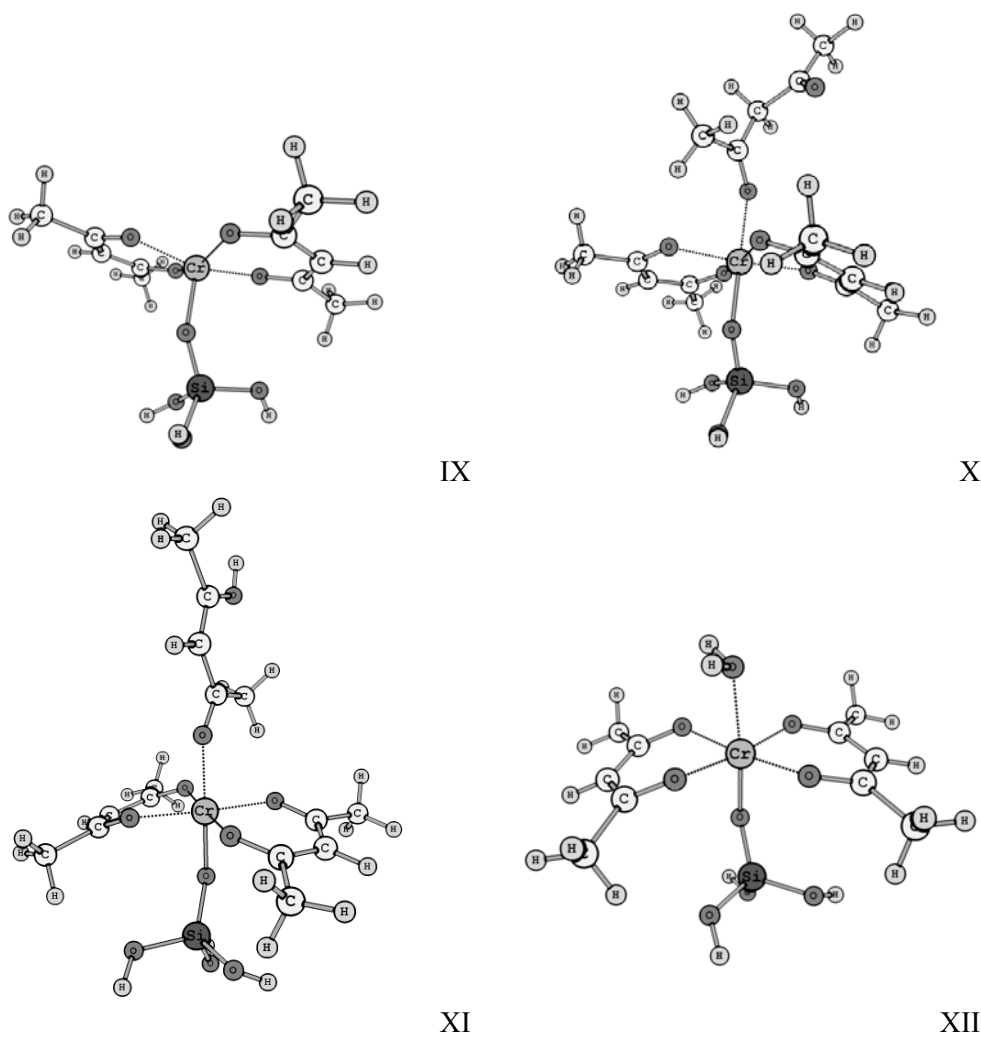


Рис. 5. Комплекси  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , що моделюють хімічну взаємодію між  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  з заміщенням ліганда (IX-XII – рівноважна геометрія)

**Таблиця 3.** Енергетичні характеристики рівноважних структур I-XII та енергія взаємодії Cr(acac)<sub>3</sub> з Si(OH)<sub>4</sub> при утворенні модельних комплексів VI-XII

Структура комплексу	-E <sub>пов</sub> , а.о.	E <sub>g</sub> , еВ	E <sub>вз</sub> , ккал/моль
I	2062.50104	6.21	-
II	587.91704	18.77	-
III	341.84017	-	-
IV	341.86160	-	-
V	75.61803	-	-
VI	2650.45462	5.91	-22.9
VII (не локалізується)	-	-	-
VIII (перетворюється на VI)	-	-	-
IX	2308.52077	5.72	22.4
X	2650.40915	5.55	5.6
XI	2650.41078	4.56	4.6
XII	2384.19586	5.60	-13.4

Комплекси VI-VIII (рис. 4) моделюють утворення водневого зв'язку між молекулою Cr(acac)<sub>3</sub> та поверхневою гідроксильною групою ≡SiO-H за участю різних функціональних груп ацетилацетонатного ліганда, комплекси IX-XII (рис. 5) – хімічну взаємодію між молекулою Cr(acac)<sub>3</sub> та поверхневою гідроксильною групою з заміщенням ліганда. Оскільки відношення C/Cr, отримане для Cr(acac)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> за результатами кількісного аналізу, дорівнює 14.7, виникає питання про доцільність теоретичного аналізу структур IX та XII, для яких C/Cr = 10. Для з'ясування чинників, що визначають той чи інший спосіб закріплення Cr(acac)<sub>3</sub> на поверхні SiO<sub>2</sub>, виконано аналіз модельних структур IX та XII. Крім того, не можна виключати кількісної адсорбції Cr(acac)<sub>3</sub>, що утворюється внаслідок заміщення ліганда, на поверхні SiO<sub>2</sub>.

Як видно з наведених даних, енергетично вигідним є утворення водневого зв'язку O<sup>-</sup>H між молекулою Cr(acac)<sub>3</sub> та гідроксильною групою ≡SiO-H (комплекс VI), а також хімічна взаємодія Cr(acac)<sub>3</sub> з ≡SiO-H, що супроводжується видаленням молекули ацетилацетону та координацією молекули H<sub>2</sub>O до іона хрому в поверхневій групі ≡SiO-Cr(acac)<sub>2</sub> (модельний комплекс XII).

Молекула Cr(acac)<sub>3</sub> може утворювати міцний водневий зв'язок завдовжки 1.83 Å між атомом кисню лігандного циклу та гідроксильною групою ≡SiO-H (модельний комплекс VI, E<sub>вз</sub> = -22.9 ккал/моль). Для випадку, коли гідроксильна група орієнтована до середини хелатного циклу, не було знайдено жодної стабільної структури [7]. Крім того, при

оптимізації геометрії комплексу VII не вдалося локалізувати зв'язаний стан, а гіпотетична структура VIII, можливість утворення якої була припущена раніше [7], перетворюється на структуру VI.

Утворення ≡SiO-Cr(acac)<sub>2</sub> внаслідок хімічної взаємодії Cr(acac)<sub>3</sub> і ≡SiO-H з видаленням молекули ацетилацетону (модельний комплекс IX) є енергетично невигідним (E<sub>вз</sub> = 22.4 ккал/моль). Це, значною мірою, обумовлене координаційною ненасиченістю іона хрому, на що вказує зменшення E<sub>вз</sub> внаслідок донорно-акцепторної взаємодії ≡SiO-Cr(acac)<sub>2</sub> з нейтральними молекулами Cr(acac)<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>O (модельні комплекси X-XII). Зокрема, координація молекули Cr(acac)<sub>3</sub> в кетонній чи енольній формі до ≡SiO-Cr(acac)<sub>2</sub> (модельні комплекси X-XI) спричиняє зменшення E<sub>вз</sub> відповідно до 5.6 та 4.6 ккал/моль. Утворення ≡SiO-Cr(acac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O є енергетично вигідним (E<sub>вз</sub> = -13.4 ккал/моль).

Величина енергетичної щілини для досліджуваних моделей I та VI-XII становить 5–6 еВ, а для Si(OH)<sub>4</sub> (II) – близько 19 еВ (табл. 3). Зважаючи на те, що граничні орбіталі Si(OH)<sub>4</sub> і Cr(acac)<sub>3</sub> не перекриваються, можливо передбачити напрямок зсуву смуг поглинання в електронному спектрі Cr(acac)<sub>3</sub> внаслідок взаємодії з гідроксильними групами. Утворення енергетично вигідних комплексів VI та XII має зменшувати ширину енергетичної щілини відповідно на 0.3 та 0.61 еВ і, як наслідок, викликати батохромний зсув смуг в електронному спектрі Cr(acac)<sub>3</sub>, що добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 1 та табл. 1).

З метою віднесення смуг в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та порівняння результатів теоретичного моделювання з експериментальними даними були розраховані коливальні спектри молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3 \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$  (VI) і  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cr}(\text{acac})_2 \cdots \text{OSi}(\text{OH})_3$  (XII). Загальний вигляд ІЧ спектра, розрахованого для молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (рис. 6), досить добре узгоджується зі спектром порошку  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (рис. 7), що свідчить про придатність наближень, використаних для розрахунку, та робить можливим віднесення смуг, які наявні в ІЧ спектрі порошку  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . В ІЧ спектрі порошку  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  спостерігаються смуги в діапазоні  $400\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  (смуги 1–7), які обумовлені деформаціями лігандного циклу та коливанням зв'язків  $\text{Cr}\text{--}\text{O}$ . Ці смуги мають низьку інтенсивність, а у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  перекриваються з інтенсивними смугами коливань  $\text{SiO}_2$ , тому їх аналіз не є інформативним. Інтенсивні смуги в діапазоні  $1250\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  (смуги 8–12), характеричні для ацетилацетонатних лігандів, обумовлені коливаннями  $\nu(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH})$  та  $\nu(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$  (табл. 4). Слабоінтенсивні смуги в діапазоні  $2900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (смуги 13–20) відносяться до коливань  $\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$  у складі груп  $\text{CH}_3$  та  $\text{C}(\gamma)\text{--}\text{H}$  лігандного циклу.

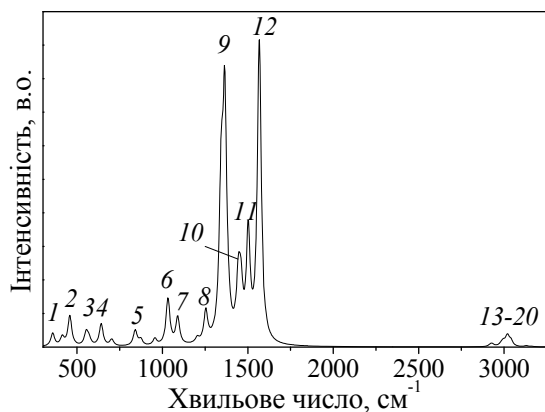


Рис. 6. Розрахований ІЧ спектр  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

Розрахований (рис. 8) і експериментальний (рис. 9, крива 1) ІЧ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  добре узгоджується в діапазоні коливань  $\nu(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$  і  $\delta(\text{CH}_3)$  ( $1300\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ ) та дещо різняться кількістю смуг  $\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$  коливань ( $2870\text{--}3170\text{ cm}^{-1}$ ) (табл. 4). Смугам

коливань  $\nu_s(\text{CH}_3)$  при  $2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  при  $2979$  і  $2993\text{ cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{CH})$  при  $3133$  і  $3160\text{ cm}^{-1}$  в розрахованому спектрі відповідають смуги при  $2922$ ,  $2968$ ,  $2998$ ,  $3085\text{ cm}^{-1}$  і плече близько  $3150\text{ cm}^{-1}$  в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Інтенсивні смуги при  $3007$ ,  $3020$ ,  $3041\text{ cm}^{-1}$  коливань  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ , які присутні в розрахованому спектрі, не спостерігаються в експериментальному ІЧ спектрі, що, ймовірно, обумовлено впливом кристалічної ґратки  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

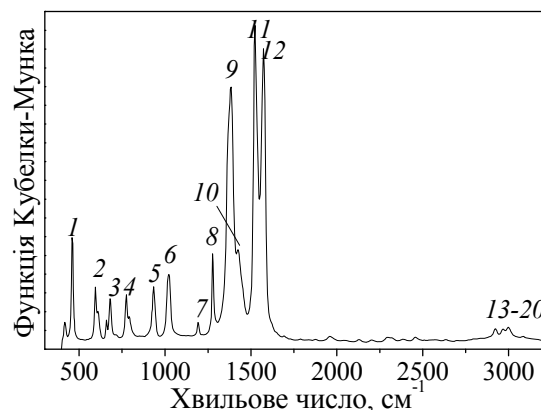


Рис. 7. ІЧ спектр  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

Таблиця 4. Віднесення смуг (в  $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$

Віднесення	$\text{Cr}(\text{acac})_3$		$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$	
	$\nu_{\text{розрах}}$	$\nu_{\text{експ}}$	$\nu_{\text{експ}}$	$\Delta \nu_{\text{експ}}$
$\nu_s(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{CH}_3)$	1254	1278	–	–
$\delta_s(\text{CH}_3) + \nu_{as}(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$	1362	1374	1379	+5
$\delta_{as}(\text{CH}_3) + \nu_{as}(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$	1451	1425	1435	+10
			1449	–
$\nu_{as}(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}) + \delta(\text{CH})$	1503	1524	1524	0
$\nu_s(\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$	1567	1577	1573	–4
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2926	2922	2859	–63
			2933	+11
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2979	2968	сл.	–
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2993	2998	сл.	–
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3007	–	–	–
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3020	–	–	–
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3041	–	–	–
$\nu(\text{CH})$	3133	3085	сл.	–
$\nu(\text{CH})$	3160	3150	–	–

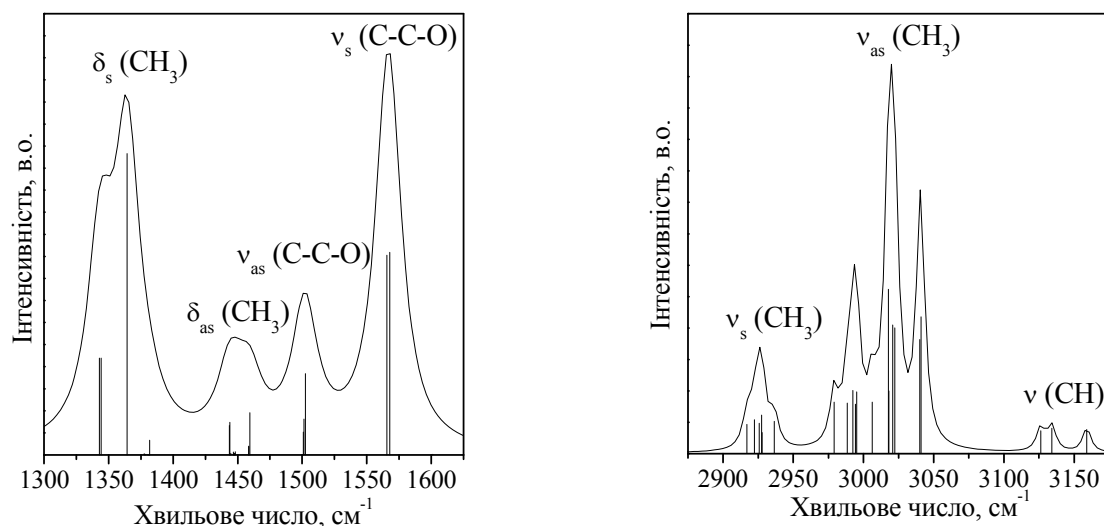


Рис. 8. Розрахований ІЧ спектр  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

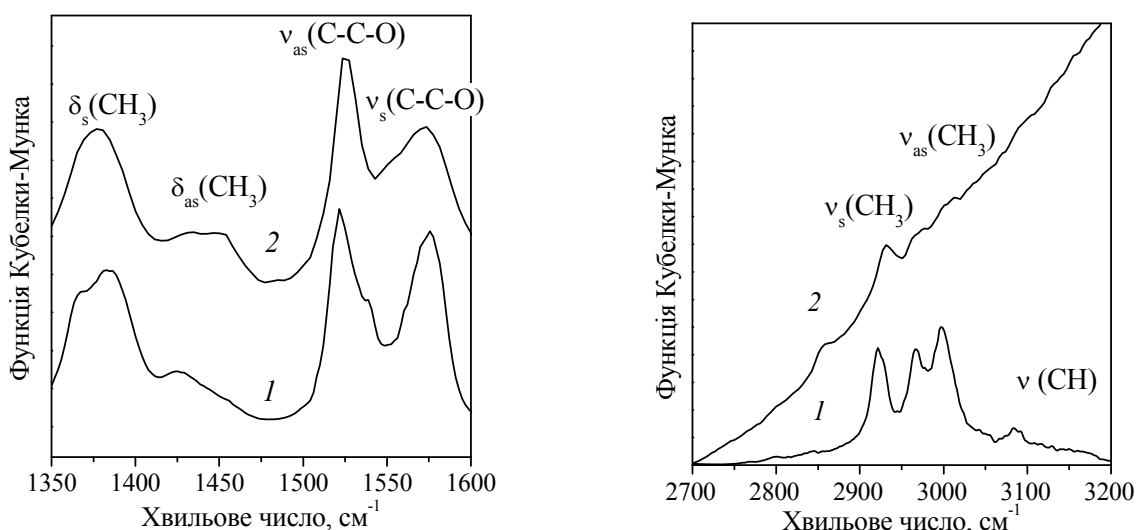


Рис. 9. ІЧ спектри  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (1) та  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  (2)

ІЧ спектр  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  дещо відрізняється від спектра  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (рис. 9). Проаналізувавши дані таблиці 4, можна дійти висновку, що найсуттєвіші зміни в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  внаслідок взаємодії з активними центрами поверхні  $\text{SiO}_2$  спостерігаються для смуг, в яких переважає вклад коливань груп  $\text{CH}_3$ . Помітне збурення груп  $\text{CH}_3$  може спричиняти їх взаємодія з активними центрами  $\text{SiO}_2$ , а також збільшення дисперсності при переході від кристалічного до молекулярно диспергованого  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Як видно з рисунків 4 і 5, групи  $\text{CH}_3$  в складі комплексів VI і XII орієнтовані до атомів кисню  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Довжина зв'язків  $\text{H}\cdots\text{O}$  становить відповідно 2.29, 2.41 і 2.47 Å та

2.37 і 2.46 Å, що відповідає слабкому водневому зв'язку. Значна різниця в положенні смуг  $\delta_s(\text{CH}_3) + \nu_{\text{as}}(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$  та  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \nu_{\text{as}}(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$  в ІЧ спектрах порошку та розчинів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (табл. 5) свідчить про вплив його дисперсності на частоти коливань за участю груп  $\text{CH}_3$ . Через неможливість однозначної інтерпретації смуги з помітним вкладом коливань груп  $\text{CH}_3$  слід виключити з подальшого розгляду. Вплив дисперсності  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на коливання  $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O}) + \delta(\text{CH})$  та  $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$  неістотний, різниця в положенні відповідних смуг в ІЧ спектрах порошку та розчинів не перевищує роздільної здатності спектрометра.

**Таблиця 5.** Положення смуг в ІЧ спектрах Cr(acac)<sub>3</sub> та його розчинів в CCl<sub>4</sub> та C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

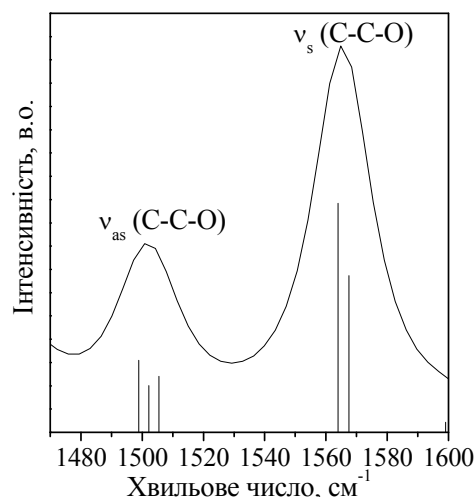
Віднесення	порошок	ν, см <sup>-1</sup>	
		розчин в CCl <sub>4</sub>	розчин в C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) + ν <sub>as</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O)	1374	1387	1388
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) + ν <sub>as</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O)	1425	1431	1433
ν <sub>as</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O) + δ(CH)	1524	1521	1521
ν <sub>s</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O)	1577	1578	1577

В ІЧ спектрі, розрахованому для Cr(acac)<sub>3</sub>, смуги коливань ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH) та ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) спостерігаються відповідно при 1503 і 1567 см<sup>-1</sup> (табл. 4). Взаємодія Cr(acac)<sub>3</sub> з Si(OH)<sub>4</sub> з утворенням Cr(acac)<sub>3</sub>···HOSi(OH)<sub>3</sub> істотно не змінює спектр (рис. 10), а смуги коливань ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH) та ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) спостерігаються при 1502 і 1564 см<sup>-1</sup> (табл. 6). Утворення H<sub>2</sub>O···Cr(acac)<sub>2</sub>-OSi(OH)<sub>3</sub> спричиняє значні зміни в діапазоні коливань ν(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) (рис. 11). Смуга ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH) спостерігається при 1496 см<sup>-1</sup>, а коливанню ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) відповідає дві смуги при 1548 і 1571 см<sup>-1</sup> (табл. 6). В першому випадку величини Δν<sub>теор</sub>(ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH)) = -1 см<sup>-1</sup> і Δν<sub>теор</sub>ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) = -3 см<sup>-1</sup> (табл. 6) добре узгоджуються з Δν<sub>експ</sub>(ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH)) = 0 см<sup>-1</sup> і Δν<sub>експ</sub>ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) = -4 см<sup>-1</sup> (табл. 4). В другому випадку Δν<sub>теор</sub>ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH) = -7 см<sup>-1</sup> і Δν<sub>теор</sub>ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) = -19 та +4 см<sup>-1</sup> (табл. 6) значно відрізняються від відповідних експериментальних даних. Таким чином, лише модельний комплекс Cr(acac)<sub>3</sub>···HOSi(OH)<sub>3</sub> (VI)

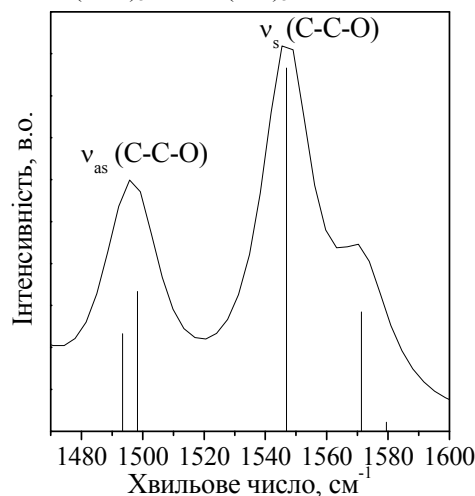
**Таблиця 6.** Положення смуг коливань ν<sub>as</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) + δ(CH) та ν<sub>s</sub>(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) в ІЧ спектрах модельних комплексів Cr(acac)<sub>3</sub>···HOSi(OH)<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O···Cr(acac)<sub>2</sub>-OSi(OH)<sub>3</sub>

Віднесення	ν, см <sup>-1</sup>	
	Cr(acac) <sub>3</sub> ···HOSi(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O···Cr(acac) <sub>2</sub> -OSi(OH) <sub>3</sub>
ν <sub>as</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O) + δ(CH)	1502 (Δν = -1)	1496 (Δν = -7)
ν <sub>s</sub> (C <sup>≡</sup> C <sup>≡</sup> O)	1564 (Δν = -3)	1548 (Δν = -19) 1571 (Δν = +4)

адекватно описує зміни в діапазоні коливань ν(C<sup>≡</sup>C<sup>≡</sup>O) внаслідок адсорбції Cr(acac)<sub>3</sub> на поверхні SiO<sub>2</sub> при 463 К, що свідчить про утворення водневих зв'язків між атомами кисню ацетилацетонатних лігандів Cr(acac)<sub>3</sub> та атомами водню гідроксильних груп ≡Si-O-H.



**Рис. 10.** ІЧ спектр модельного комплексу Cr(acac)<sub>3</sub>···HOSi(OH)<sub>3</sub>



**Рис. 11.** ІЧ спектр модельного комплексу H<sub>2</sub>O···Cr(acac)<sub>2</sub>-OSi(OH)<sub>3</sub>



## ВИСНОВКИ

Методами УФ і ІЧ спектроскопії та квантовохімічним моделюванням досліджено адсорбційні комплекси  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні пірогенного  $\text{SiO}_2$  в процесі парофазного модифікування.

В результаті теоретичного розгляду, при використанні молекули  $\text{Si}(\text{OH})_4$  як моделі фрагмента поверхні з гідроксильною групою встановлено, що енергетично вигідним є утворення водневого зв'язку завдовжки 1.83 Å між атомом кисню ацетилацетонатного ліганда  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  і атомом водню гідроксильної групи ( $E_{\text{вз}} = -22.9$  ккал/моль). Натомість, жодних стабільних структур не виявлено для випадків, коли гідроксильна група орієнтована до групи С–Н або центра хелатного циклу. Заміщення гідроксильною групою  $\equiv\text{SiO}-\text{H}$

одного ацетилацетонатного ліганда в молекулі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  є енергетично вигідним ( $E_{\text{вз}} = -13.4$  ккал/моль) за умови координації молекули  $\text{H}_2\text{O}$  до іона хрому в поверхневій групі  $\equiv\text{SiO}-\text{Cr}(\text{acac})_2$ , тоді як утворення такої індивідуальної групи є не вигідним ( $E_{\text{вз}} = 22.4$  ккал/моль).

Довгохвильовий зсув на 2–8 нм смуг  $\pi \rightarrow \pi$ ,  $d \rightarrow \pi$  та  $d \rightarrow d$  переходів в УФ спектрі та низькочастотне зміщення на  $4 \text{ см}^{-1}$  смуги коливань  $\nu_s (\text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{O})$  в ІЧ спектрі  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  внаслідок адсорбції на поверхні  $\text{SiO}_2$  доводять, що при 463 К в струмені аргону має місце утворення водневих зв'язків між атомами кисню ацетилацетонатних лігандів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та атомами водню гідроксильних груп поверхні  $\text{SiO}_2$ , яке передуює заміщенню лігандів вище 500 К та утворенню зв'язків  $\text{SiO}-\text{Cr}$ .

## Адсорбционные комплексы $\text{Cr}(\text{acac})_3$ на поверхности пирогенного $\text{SiO}_2$ в процессе парофазного модифицирования

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

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, l.davydenko@yahoo.com*

*Исследован механизм модифицирования пирогенного  $\text{SiO}_2$  с частицами размером 12 нм парообразным  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  при 463 К в потоке аргона. Установлено, что в этих условиях происходит адсорбция  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  за счет образования водородных связей между атомами кислорода ацетилацетонатных лигандов  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и атомами водорода гидроксильных групп поверхности  $\text{SiO}_2$ , что предшествует замещению лигандов выше 500 К и образованию связей  $\text{SiO}-\text{Cr}$ . Свидетельством образования водородной связи является длинноволновый сдвиг на 2–8 нм полос  $\pi \rightarrow \pi$ ,  $d \rightarrow \pi$  и  $d \rightarrow d$  переходов в УФ спектре и низкочастотный сдвиг на  $4 \text{ см}^{-1}$  полосы колебаний  $\nu_s (\text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{O})$  в ИК спектре  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  в результате адсорбции на поверхности  $\text{SiO}_2$ .*

## Adsorption complexes of $\text{Cr}(\text{acac})_3$ on fumed $\text{SiO}_2$ surface upon vapour-phase modification

Davydenko L.O., Grebenyuk A.G., Plyuto Yu.V.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, l.davydenko@yahoo.com*

*The modifying mechanism fumed  $\text{SiO}_2$  particles of 12 nm size with  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  vapour at 463 K in argon flow has been studied. Adsorption of  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  on  $\text{SiO}_2$  surface has been found out to occur due to hydrogen bonding of oxygen atoms of acetylacetonate ligands of  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  with hydrogen atoms of hydroxyl groups of  $\text{SiO}_2$  surface that preceded ligand substitution above 500 K and  $\text{SiO}-\text{Cr}$  bond*

formation. Hydrogen bonding has been proved with 2–8 nm high-wavelength shift of  $\pi \rightarrow \pi$ ,  $d \rightarrow \pi$  and  $d \rightarrow d$  transition bands in UV-vis spectrum and  $4\text{ cm}^{-1}$  low-wavenumber shift of  $\nu_s$  ( $C^{\ddot{}}-C^{\ddot{}}-O$ ) vibration band in IR spectrum of  $Cr(acac)_3$  resulted from its adsorption at  $SiO_2$  surface.

**Keywords:**  $Cr(acac)_3$ , fumed silica, vapour-phase modification, adsorption complex

#### 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. 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.
3. Köhler S., Reiche M., Frobel C., Baerns M. Preparation of catalysts by chemical vapor-phase deposition and decomposition on support materials in a fluidized-bed reactor // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1995. – V. 91. – P. 1009–1016.
4. Babich I.V., Plyuto Yu.V., Van der Voort P., Vansant E.F. Thermal transformations of chromium acetylacetonate on silica surface // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1997. – V. 189. – P. 144–150.
5. Hakuli A., Kytökivi A. Binding of chromium acetylacetonate on a silica support // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 1607–1613.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic – structure system: Review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
7. Давиденко Л.О., Гребенюк А.Г., Плюто Ю.В. Стан ацетилацетонату хрому на поверхні пірогенного кремнезему // *Зб. Хімія, фізика і технологія поверхні*. – 2004. – Вип. 10. – С. 40–45.
8. Устинов А.Ю., Устинова О.М., Вовна В.И., Казачек М.В. Электронные спектры поглощения и электронная структура трис- $\beta$ -дикетонатов хрома // *Журн. коорд. химии*. – 1994. – Т. 20. – С. 600–603.
9. Dunken H.H., Lygin V.I. Quantenchemie der Adsorption an Festkörperoberflächen. – Leipzig:VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978. – 288 s.
10. George W.O. The infrared spectra of chromium (III) acetylacetonate and chromium (III) malondialdehyde // *Spectrochim. Acta*. – 1971. – V. 27A. – P. 265–269.
11. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. – New York: Wiley-Interscience, 1986. – 484 p.
12. White R.L., Nair A. Diffuse reflectance infrared spectroscopic characterization of silica dehydroxylation // *Appl. Spectr.* – 1990. – V. 44. – P. 69–75.
13. Burneau A., Barrès O., Gallas J.P., Lavalley J.C. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water // *Langmuir*. – 1990. – V. 6. – P. 1364–1372.
14. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *J. Non-Cryst. Solid*. – 1996. – V. 201. – P. 177–198.
15. Marcolli C., Laine Ph., Buhler R. et al. Vibrations of  $H_8Si_8O_{12}$ ,  $D_8Si_8O_{12}$ , and  $H_{10}Si_{10}O_{15}$  as determined by INS, IR, and Raman experiments // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 1171–1179.
16. Radtsig V.A. Overton-region IR registration of  $(\equiv Si-O)_2Si=O$  and  $(\equiv Si-O)_2Si<O_2>C=O$  groups on the silica surface // *Kinet. Catal.* – 2001. – V. 42. – P. 46–54.
17. Morrow B.A., McFarlan A.J. Surface vibrational modes of silanol groups on silica // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 1395–1400.

Надійшла 18.04.2013, прийнята 17.06.2013