

УДК 544.431 + 544.723

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЛІЗУ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ НА ПОВЕРХНІ $\text{SiO}_2$ ТА $\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАМОВАНОЇ ДЕСОРБЦІЙНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

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

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

Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено механізм термолізу молекул ацетилацетонату хрому (III)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , адсорбованих на поверхні оксидів силіцію та алюмінію. Встановлено, що у випадку оксиду силіцію термоліз  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  відбувається заміщенням лігандів, які утворюють водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами, та димеризацією вільних ацетилацетонатних лігандів внаслідок міграції атомів водню метильних груп до атомів кисню енольної та карбонільної груп з наступним розкладом димерних макролігандів і окремих ацетилацетонатних лігандів з виділенням малих молекул. У випадку оксиду алюмінію реалізується димеризація вільних ацетилацетонатних лігандів внаслідок міграції атома водню метильної групи до атома кисню карбонільної групи з наступним розкладом димерних макролігандів та окремих ацетилацетонатних лігандів.

### ВСТУП

Термоліз ацетилацетонату хрому (III)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , адсорбованого на поверхні  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , є необхідним етапом синтезу нанесених катализаторів та сорбентів, сенсорних матеріалів тощо. При цьому відбувається видалення лігандів, в якому можуть приймати участь активні центри на поверхні носія. Крім того, видалення лігандів може супроводжуватись валентними перетвореннями іонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Термоліз  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  [1, 2],  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1–3],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4–8] та  $\text{AlN/Al}_2\text{O}_3$  [6] було реалізовано та досліджено для визначення оптимальних умов синтезу нанесених хромоксидних катализаторів полімеризації етилену [1–3] та дегідрогенізації ізобутану [5–8].

Дослідження термолізу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  [1, 9–12] та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4–6, 13] в окиснювальній та інертній атмосфері методами термогравиметрії, температурно-програмованого окиснення, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та ІЧ спектроскопії дозволили встановити температурні інтервали видалення лігандів та якісно описати хімічні перетворення, які відбуваються внаслідок термолізу.

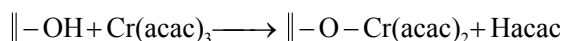
Термоліз  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  відбувається у двох температурних діапазонах:

360–550 К і 570–670 К [1, 9–11]. Повного видалення лігандів зі складу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  вдається досягти при 605–625 К в окиснювальній атмосфері. Леткими продуктами розкладу в таких умовах є  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  [10], а процес термолізу супроводжується окисненням  $\text{Cr}^{+3}$  до  $\text{Cr}^{+6}$  [11]. Повне видалення лігандів зі складу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  в інертній атмосфері потребує термічної активації при 670 К [11] та проходить з утворенням ацетилацетону ( $\text{Hacac}$ ), ацетону,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$  [12].

Термоліз  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  має одностадійний характер в окиснювальній та двостадійний – в інертній атмосфері [13]. Видалення лігандів в окиснювальній атмосфері відбувається в інтервалі 470–670 К з поглинанням кисню та окисненням  $\text{Cr}^{+3}$  до  $\text{Cr}^{+6}$ . Термоліз в інертній атмосфері проходить в два етапи. Втрата маси  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  в інтервалі 470–620 К була віднесена до заміщення лігандів, які утворюють водневі зв'язки, гідроксильними групами поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (схема 1), а термоліз лігандів, незадіяних у водневих зв'язках, мав місце в інтервалі 620–750 К. Однак, останні дослідження методом ТПД-МС [14] свідчать, що внаслідок термолізу  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ацетилацетон не утворюється, а переважаючим способом закріплення молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$

\*контактний автор [l.davydenko@yahoo.com](mailto:l.davydenko@yahoo.com)  
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

є донорно-акцепторна взаємодія з координаційно-ненасиченими іонами  $Al^{3+}$

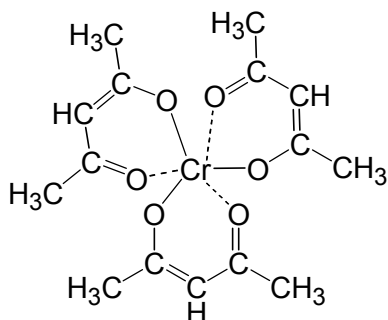


**Схема 1.** Взаємодія ацетилацетонатного ліганда молекули  $Cr(acac)_3$  з гідроксильною групою поверхні оксидного носія

Зважаючи на те, що літературні дані щодо термолізу  $Cr(acac)_3$  на поверхні  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  нечисленні, мають загальний характер а іноді й суперечливі, метою даної роботи було дослідити термоліз  $Cr(acac)_3/SiO_2$  і  $Cr(acac)_3/Al_2O_3$  методом ТПД-МС, встановити продукти термолізу лігандів та механізми їх утворення, з'ясувати вплив природи поверхні носія на напрямки термолізу.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ацетилацетонат хрому (III) (брутто склад  $Cr(C_5H_7O_2)_3$ ) є координаційною сполукою, в молекулі якої іон  $Cr^{3+}$  перебуває в октаедричному оточенні з атомів кисню трьох бідентатних ацетилацетонатних лігандів (схема 2).



**Схема 2.** Структура молекули  $Cr(acac)_3$

Адсорбцію  $Cr(acac)_3$  (Aldrich, 97 %) на поверхні пірогенних  $SiO_2$  (Aerosil 200, Evonik Degussa AG, розмір частинок 12 нм, 200 м<sup>2</sup>/г) та  $Al_2O_3$  (Aeroxide Alu C, Evonik Degussa AG, розмір частинок 13 нм, 100 м<sup>2</sup>/г) було проведено з газової фази в реакторі проточного типу в струмені сухого аргону згідно методики [11, 13], що приводить до адсорбції  $Cr(acac)_3$  в молекулярному стані на поверхні обох носіїв. Спресовані та подрібнені (фракція 0.25–0.50 мм)  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  були прожарені при 673 К протягом 2 год безпосередньо перед проведенням адсорбції. Вміст хрому на поверхні  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  після адсорбції  $Cr(acac)_3$  (зразки позначені як  $Cr(acac)_3/SiO_2$  і  $Cr(acac)_3/Al_2O_3$ ) становив відповідно 0.69 та 0.78 Cr/нм<sup>2</sup>.

Процес термолізу  $Cr(acac)_3/SiO_2$  і  $Cr(acac)_3/Al_2O_3$  досліджено з використанням методу температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії, що дозволяє визначити склад летких продуктів термолізу. ТПД-МС дослідження проведено в умовах вакууму (10<sup>-6</sup> Па) в інтервалі температур 303–1073 К, швидкість нагрівання – 10 К/хв. Мас-спектри летких продуктів, що десорбуються з поверхні  $Cr(acac)_3/SiO_2$  і  $Cr(acac)_3/Al_2O_3$ , в діапазоні m/z 12–200 реєстрували з використанням однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX 7304A (ВО «SELMi», м. Суми, Україна) з іонізацією нейтральних молекул електронним ударом.

Рівноважну геометрію комплексів  $Cr(acac)_3$  з ортокремніевою кислотою  $Si(OH)_4$  та  $Al_4O_6$ , які моделюють взаємодію  $Cr(acac)_3$  з гідроксильними групами  $SiO_2$  та координаційно-ненасиченими іонами  $Al^{3+}$  поверхні  $Al_2O_3$ , а також  $Cr(acac)_2-Si(OH)_3$ , який моделює поверхневі частинки типу  $\equiv SiO-Cr(acac)_2$ , було розраховано в рамках неемпіричного наближення МО ЛКАО самоузгодженого поля Хартрі-Фока, з використанням програми GAMESS [15]. Для одержання єдиного набору молекулярних орбіталей для квартетної електронної системи обмежена процедура Хартрі-Фока для відкритих оболонок 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<sup>\*\*</sup>).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Внаслідок термолізу  $Cr(acac)_3$  утворюються леткі нейтральні продукти, які десорбуються з поверхні  $Cr(acac)_3/SiO_2$  і  $Cr(acac)_3/Al_2O_3$  та іонізуються, потрапляючи в камеру мас-спектрометра. Окрім молекулярних іонів нейтральних продуктів в мас-спектрі спостерігаються також їхні осколичні іони, які утворюються внаслідок фрагментації.

Результати дослідження методом ТПД-МС початкових стадій термолізу  $Cr(acac)_3$ , адсорбованого на поверхні  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$ , були представлені раніше [14]. На основі аналізу ТПД-МС кривих молекулярного іона нейтрального продукту термолізу – ацетилацетону –  $[H_3CCOCH_2COCH_3]^+$  (m/z 100) та його осколичного іона  $[H_3CCOCH_2CO]^+$  (m/z 85) в інтервалі 400–600 К було виявлено десорбцію  $H_2O$  з поверхні  $Cr(acac)_3/SiO_2$ , який утворю-

ється за рахунок молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , що приймають участь у водневих зв'язках з гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$ . Термічна активація приводить до взаємодії зв'язаних лігандів з гідроксильними групами і, як наслідок, до утворення поверхневих частинок типу  $\equiv\text{SiO}-\text{Cr}(\text{acac})_2$  (схема 1). Домінуюче утворення осколочного іона  $[\text{H}_3\text{CCO}]^+$  ( $m/z$  43) з максимумом при 610 К за відсутності молекулярного іона  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3]^+$  ( $m/z$  100) при температурі вище 600 К свідчило про термічний розклад ацетилацетонатних лігандів, які не утворюють водневих зв'язків з гідроксильними групами поверхні  $\text{SiO}_2$ . Внаслідок термічної активації  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  молекули  $\text{Hacac}$  не утворюються, бо відсутня взаємодія між молекулами  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  та гідроксильними групами поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Одним з продуктів розкладу ацетилацетонатних лігандів, незадіяних у водневих зв'язках з гідроксильними групами поверхні  $\text{SiO}_2$ , є ацетон, десорбція якого у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  спостерігалась в інтервалі 500–700 К, про що свідчив пік на ТПД-МС кривій молекулярного іона  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_3]^+$  ( $m/z$  58) [14]. Окрім піків  $m/z$  43 та 58, які відповідають осколочному  $[\text{H}_3\text{CCO}]^+$  та молекулярному  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_3]^+$  іонам, в мас-спектрі (рис. 1) реєструються інтенсивні піки  $m/z$  28, 42 та 44, а також слабкоінтенсивні піки  $m/z$  81, 82, 91, 104 та 122, які не можуть утворюватись внаслідок фрагментації молекулярних іонів  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3]^+$  ( $m/z$  100) та  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_3]^+$  ( $m/z$  58).

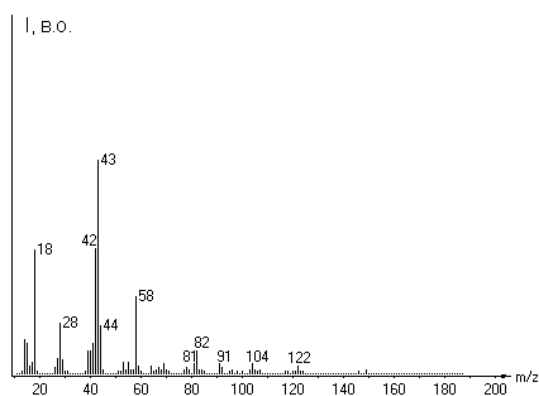


Рис. 1. Мас-спектр легких продуктів термодесорбції при 625 К з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$

Присутність піків  $m/z$  82 та 122 в мас-спектрах легких продуктів термодесорбції з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  свідчить про процеси циклізації за участю ацетилацетонатних лігандів, що характерно для термолізу ацетилаце-

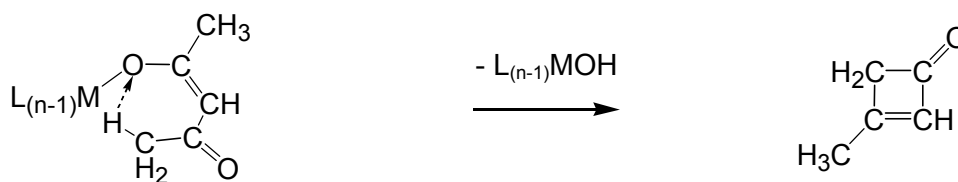
тонатів металів 2А, 3А та 4А груп ( $\text{Mg}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{acac})_3$  та  $\text{Hf}(\text{acac})_4$ ) в газовій фазі в умовах вакууму [16]. Пік  $m/z$  82 відповідає молекулам  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ , утворення яких можна пояснити розривом зв'язку  $\text{C}-\text{O}$  в ацетилацетонатному ліганді та міграцією атома водню до атома кисню енольної групи (схема 3). Пік  $m/z$  122 відповідає 3,5-диметилфенолу  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , що утворюється внаслідок термолізу менш стабільного циклічного дикетону  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , або фрагментації його іон-радикала  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$  ( $m/z$  164) з відщепленням молекули кетену ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ) (схема 4). Утворення  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  є результатом димеризації сусідніх лігандів внаслідок відкриття хелатних циклів з руйнуванням зв'язків  $\text{C}-\text{O}$  та міграцією атома водню метильних груп до атомів кисню енольної групи сусіднього ліганда.

Присутність в мас-спектрах легких продуктів термодесорбції з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  піків  $m/z$  28, 42, 81, 82, 91, 104 та 122 можна пояснити фрагментацією молекулярних іон-радикалів  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}]^+$  та  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$  (схеми 5–7).

Віднесення термодесорбції  $m/z$  28, 42, 81, 82, 91, 104 та 122 до фрагментації молекулярних іон-радикалів  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}]^+$  та  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$  не є однозначним через можливість відщеплення  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{H}_2\text{O}$  від молекул  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  та  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  перед процесом іонізації.

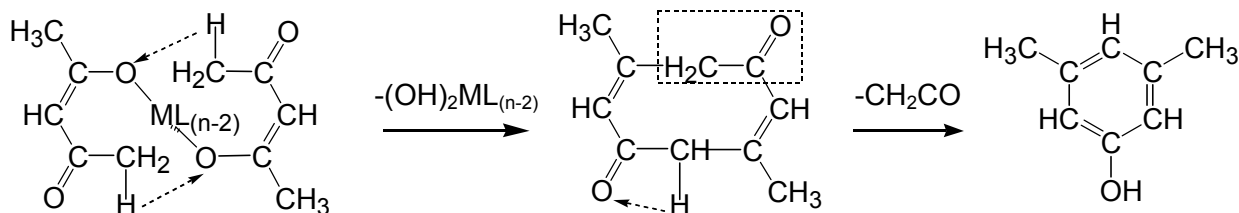
Присутність в мас-спектрі піка  $m/z$  82  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$ , віднесеного в [16] до циклізації окремих ацетилацетонатних лігандів (схема 3), може бути наслідком термолізу молекул  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  та  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  або фрагментації відповідних їм іон-радикалів (схеми 6, 7). Таким чином, мас-спектрометричне дослідження не дозволяє встановити причину утворення іон-радикала  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$   $m/z$  82 за наявності в мас-спектрі піків  $m/z$  91, 104 та 122, що відповідають продуктам фрагментації  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}]^+$  та  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$ , а відтак розрізнити процеси циклізації окремих та димеризації сусідніх ацетилацетонатних лігандів.

Термоліз молекул  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  і  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  та фрагментація їхніх іон-радикалів також не дозволяють пояснити появу піків  $m/z$  43, 44 та 58 в мас-спектрах легких продуктів термодесорбції з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ . Зважаючи на це, слід розглянути інші перетворення ацетилацетонатних лігандів, які можливі внаслідок відкриття хелатних циклів.



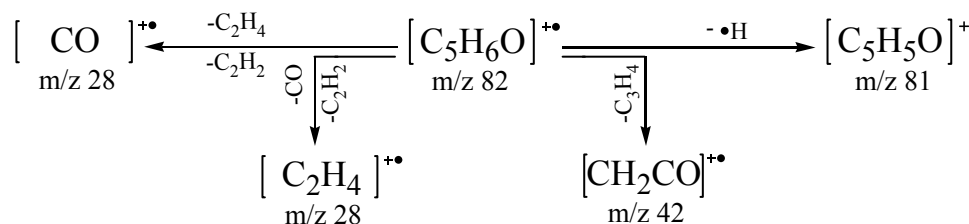
M – Mg, Al, Sc або Hf; L – асас або ОН

**Схема 3.** Термоліз ацетилацетонатного ліганда в складі  $M(\text{асас})_x$  [16]

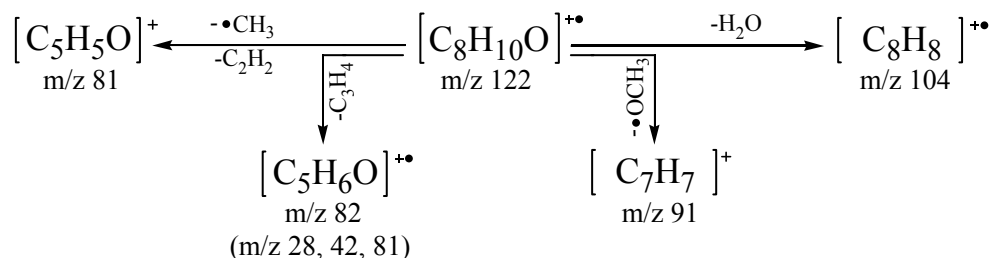


M – Al, Sc або Hf; L – асас або ОН

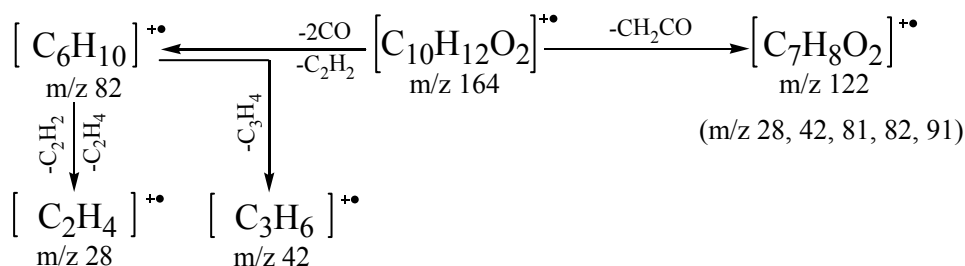
**Схема 4.** Димеризація ацетилацетонатних лігандів в складі  $M(\text{асас})_x$  з утворенням циклічного дикетону  $C_{10}H_{12}O_2$  та наступним відщепленням молекули кетену ( $CH_2CO$ ) [16]



**Схема 5.** Фрагментація іон-радикала  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$



**Схема 6.** Фрагментація іон-радикала  $[C_8H_{10}O]^{+\bullet}$



**Схема 7.** Фрагментація іон-радикала  $[C_{10}H_{12}O_2]^{+\bullet}$

Залежно від просторової орієнтації відкритих ацетилацетонатних циклів, можлива їхня димеризація внаслідок міграції атома

водню від метильної групи до атома кисню енольної (схема 8, 1) або карбонільної групи (схема 8, 2) сусіднього ліганда з утворенням

макролігандів C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> та C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> відповідно.

В першому випадку відбувається димеризація з руйнуванням одного зв'язку C–O (схема 8, 1) і утворенням одновалентного макроліганда C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>, здатного до просторової переорієнтації. Очевидно, що утворення макроліганда C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> є проміжною стадією процесу димеризації, наведеного в літературі (схема 4). Відкриття хелатного циклу та міграція атома водню термінальної метильної групи до атома кисню енольної групи приведе до утворення циклічного diketону C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (схема 9).

У другому випадку димеризація приводить до утворення макроліганда C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (схема 8, 2), відкриття циклу якого можливе лише внаслідок хімічних перетворень. Відщеплення молекули ацетону (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) внаслідок термолізу C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> в складі комплексу з хромом не потребує складних перегрупувань і спричиняє утворення циклічного ліганда C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (схема 10), подаль-

ший термоліз якого може відбуватися при відщепленні малих молекул. Наявність піків m/z 43 [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup> та 58 [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup> в мас-спектрах летких продуктів термодесорбції з поверхні Cr(acac)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> найімовірніше обумовлена десорбцією ацетону, що утворюється внаслідок термолізу макроліганда C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

Внаслідок несприятливої просторової орієнтації відкритих хелатних циклів або відсутності сусіднього ацетилацетонатного ліганда на стадіях часткового розкладу Cr(acac)<sub>3</sub> термоліз окремих ацетилацетонатних лігандів може відбуватися при міграції атома водню метильної групи до атома кисню енольної групи з утворенням C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O (схема 3) та атома кисню карбонільної групи з утворенням CH<sub>3</sub>CHO та C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (схема 11). Термоліз ацетилацетонатних лігандів внаслідок міграції атома водню метильної групи до атома кисню карбонільної групи з десорбцією CH<sub>3</sub>CHO, як одного з продуктів може бути причиною появи піка m/z 44 [CH<sub>3</sub>CHO]<sup>+</sup>.

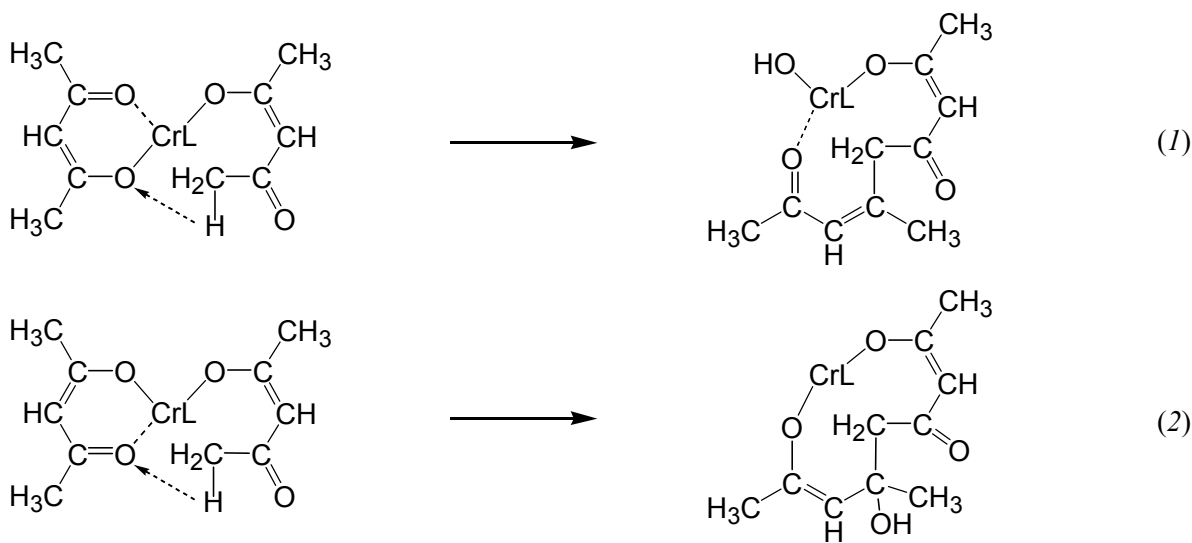


Схема 8. Димеризація ацетилацетонатних лігандів в складі Cr(acac)<sub>2</sub>L

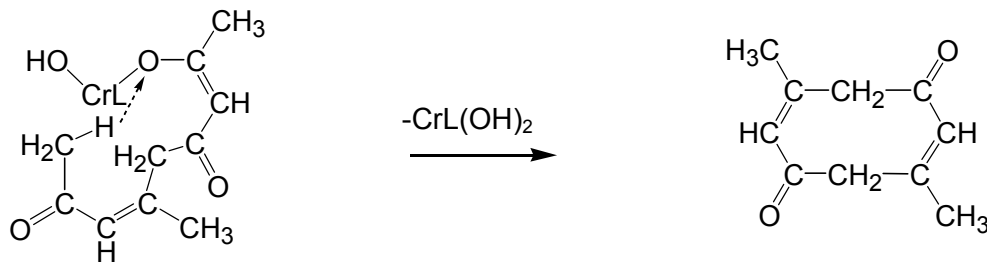
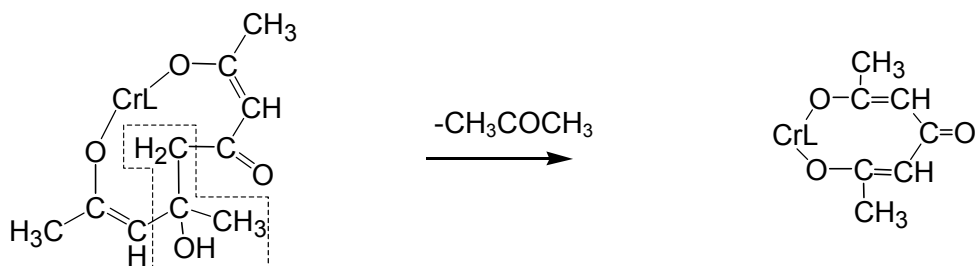
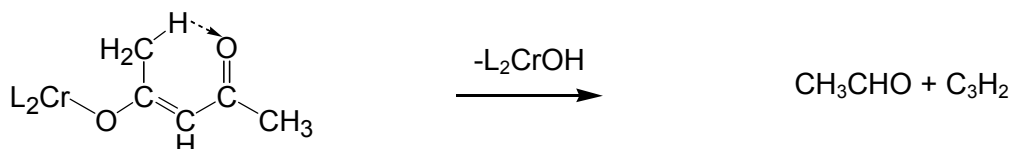
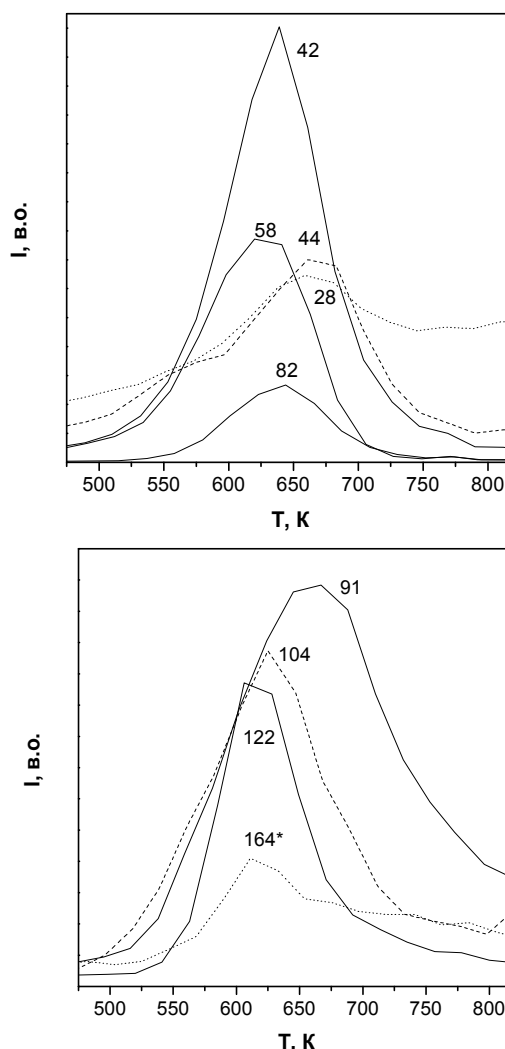


Схема 9. Перетворення макроліганда C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> внаслідок міграції атома водню метильної групи до атома кисню енольної групи

Схема 10. Термоліз макроліганда  $C_{10}H_{14}O_4$  в складі комплексу з  $Cr^{3+}$ Схема 11. Термоліз ацетилацетонатних лігандів в складі  $Cr(acac)L_2$ 

Десорбція летких продуктів з поверхні  $Cr(acac)_3/SiO_2$ , що утворюються внаслідок термолізу лігандів, спостерігається в інтервалі 550–750 К (рис. 2). Проаналізувавши положення максимуму на ТПД-МС кривих відповідних іонів (табл. 1), їх можна поділити на три групи:  $m/z$  58, 122 та 164 – максимум близько 620 К;  $m/z$  28 та 44 – максимум близько 665 К;  $m/z$  42, 82, 91 та 104 – максимум має проміжне положення. Близьке положення максимумів на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  58 та 164 свідчить, що процеси димеризації ацетилацетонатних лігандів з міграцією атома водню метильних груп до атома кисню енольної та карбонільної групи (схема 8) відбуваються паралельно. Положення максимумів та характер ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  42, 82, 91 та 104 відповідає припущенню про перекривання декількох процесів, що приводять до їх утворення (термоліз летких сполук, які утворюються внаслідок димеризації ацетилацетонатних лігандів, фрагментація їхніх молекулярних іонів, термоліз макролігандів та окремих ацетилацетонатних лігандів у складі комплексу з  $Cr^{3+}$ ).

Заміщення одного ліганда  $Cr(acac)_3$  гідроксильною групою  $SiO_2$ , яке відбувається на початку термолізу  $Cr(acac)_3/SiO_2$ , спричиняє утворення поверхневих комплексів  $Cr^{3+}$  з двома ацетилацетонатними лігандами. Проте, поява максимуму близько 665 К на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  28 та 44 свідчить, що не всі ліганди зазнають димеризації, причиною чого, вірогідно, є несприятлива просторова орієнтація відкритих хелатних циклів.

Рис. 2. ТПД-МС криві іонів  $m/z$  28, 42, 44, 58, 82, 91, 104, 122 та 164\* для  $Cr(acac)_3/SiO_2$  (\* інтенсивність сигналу  $m/z$  164 збільшена в 10 разів)

У випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  невиражена інтенсивність сигналів молекулярного  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3]^+$  ( $m/z$  100) та осколочного  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CO}]^+$  ( $m/z$  85) іонів в інтервалі температур 400–600 К вказувала на відсутність термодесорбції Насас, який мав би утворюватись при взаємодії молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з гідроксильними групами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. Інтенсивний пік в інтервалі 400–750 К на ТПД-МС кривій осколочного іона  $[\text{H}_3\text{CCO}]^+$  ( $m/z$  43) свідчив про термоліз ацетилацетонатних лігандів. Окрім піка  $m/z$  43, в мас-спектрі (рис. 3) спостерігаються піки  $m/z$  28, 40, 42, 44 та 58. Піки іонів  $m/z$  82, 91, 104, 122 та 164 мають невиражену інтенсивність в мас-спектрах летких продуктів термодесорбції з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , що свідчить про вплив природи поверхні носія на кількісний склад продуктів термолізу адсорбованого  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Порівняння ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  28, 42, 44 та 58 для  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  (рис. 2) та  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4) показує, що природа поверхні носія також впливає на характер вивільнення продуктів термолізу. Максимум на ТПД-МС кривій іона  $m/z$  58 спостерігається при 570 К (табл. 2), що на 50 К нижче, ніж у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ . Натомість, основний максимум на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  42 та 44 спостерігається відповідно при 658 та 681 К, що на 15–20 К більше порівняно з  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ . Крім того, на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  42 та 44 спостерігається додатковий термодесорбційний максимум близько 760 К. Інтенсивність сигналу  $m/z$  28 значна в усьому діапазоні температур, однак його ТПД-МС крива не має чітких десорбційних максимумів.

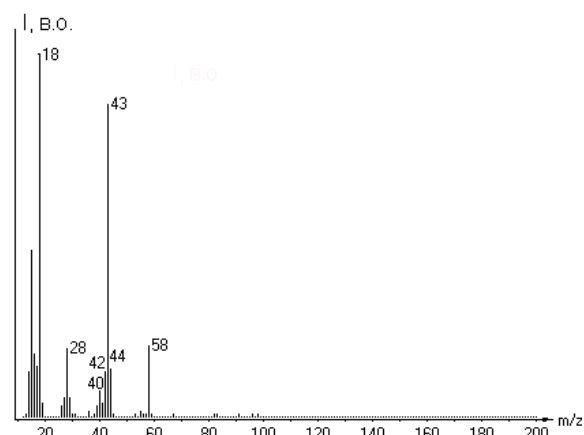


Рис. 3. Мас-спектр летких продуктів термодесорбції при 565 К з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

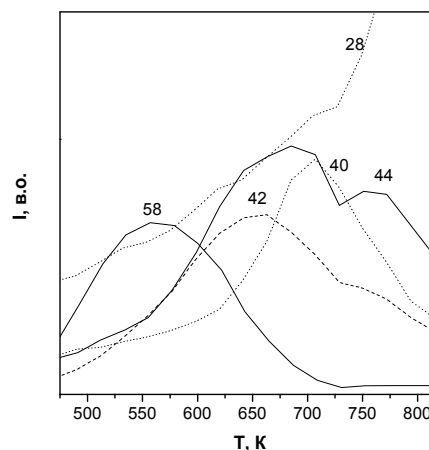


Рис. 4. ТПД-МС криві іонів  $m/z$  28, 40, 42, 44 та 58 для  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

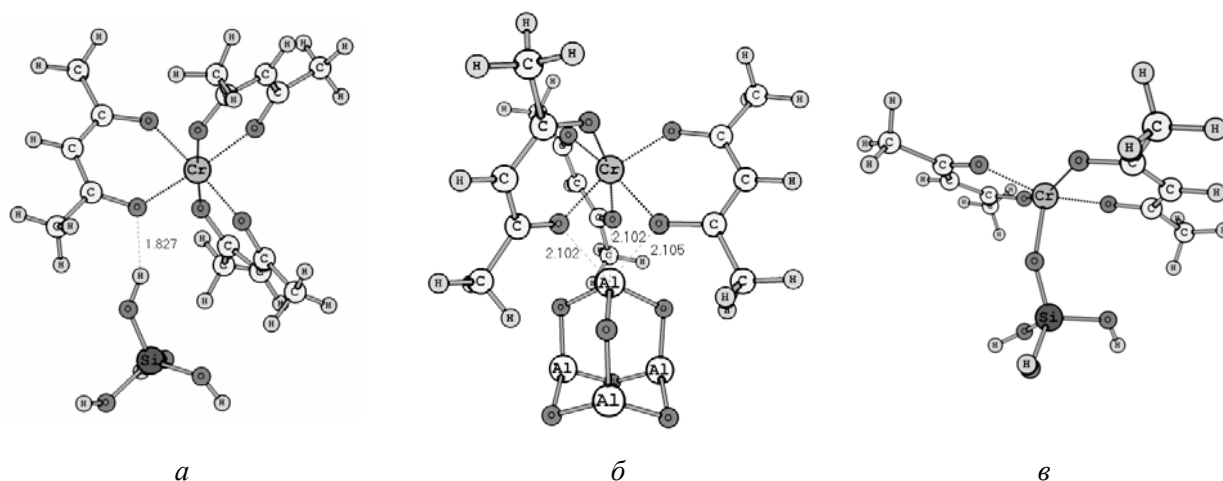
Несхожий характер термолізу молекул  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  можна пояснити, зважаючи на різний механізм їхнього закріплення на поверхні  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та просторову будову відповідних поверхневих комплексів. Ацетилацетонатні ліганди  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  утворюють водневий зв'язок з гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  та донорно-акцепторний зв'язок з координаційно ненасиченими іонами  $\text{Al}^{3+}$  поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. На цій основі були побудовані теоретичні моделі комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з ортокремнієвою кислотою  $\text{Si}(\text{OH})_4$  та  $\text{Al}_4\text{O}_6$ , які моделюють взаємодію  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  та координаційно ненасиченими іонами  $\text{Al}^{3+}$  поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , та проведені квантово-хімічні розрахунки їхньої рівноважної геометрії (рис. 5, а, б). Крім того, було розраховано рівноважну геометрію комплексу  $\text{Cr}(\text{acac})_2\text{-Si}(\text{OH})_3$  (рис. 5, в), який моделює поверхневі частинки типу  $\equiv\text{SiO-Cr}(\text{acac})_2$ . Молекула  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  утворює водневий зв'язок завдовжки 183 пм через атом кисню одного ліганда з гідроксильною групою  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (рис. 5, а). Внаслідок заміщення ліганда молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  гідроксильною групою  $\text{Si}(\text{OH})_4$  формується комплекс  $\text{Cr}(\text{acac})_2\text{-Si}(\text{OH})_3$  (рис. 5, в), в складі якого присутні два ацетилацетонатні ліганди, максимально віддалені один від одного. Результати оптимізації геометрії комплексу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Al}_4\text{O}_6$  (рис. 5, б) свідчать, що найстабільнішою є структура, в якій іон  $\text{Al}^{3+}$  перебуває в псевдооктаедричному координаційному оточенні з трьох атомів кисню модельного кластера  $\text{Al}_4\text{O}_6$  ( $r(\text{O-Al})=182$  пм) та атомів кисню трьох ацетилацетонатних лігандів молекули  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  ( $r(\text{O}\cdots\text{Al})=211$  пм).

**Таблиця 1.** Положення максимуму на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  28, 42, 44, 58, 82, 91, 104, 122 та 164 для  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ 

$m/z$	28	42	44	58	82	91	104	122	164
$T_{\text{макс.}, \text{K}}$	664	638	665	623	640	662	627	618	619

**Таблиця 2.** Положення максимуму на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  28, 40, 42, 44 та 58 для  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 

$m/z$	28	40	42	44	58
$T_{\text{макс.}, \text{K}}$	–	712	658	681	570
			758(пл)	762	

**Рис. 5.** Рівноважна структура комплексів  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  з  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (а) і  $\text{Al}_4\text{O}_6$  (б), та  $\text{Cr}(\text{acac})_2\text{-Si}(\text{OH})_3$  (в)

Утворення ацетону  $m/z$  58  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ , віднесене на рахунок димеризації ацетилацетонатних лігандів з міграцією атома водню метильної групи до атома кисню карбонільної групи (схема 8, 2 та схема 10), у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  відбувається легше завдяки більшій кількості ацетилацетонатних лігандів, і, як наслідок, їхній близькості у складі комплексу. У випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ , внаслідок заміщення одного ацетилацетонатного ліганда гідроксильною групою поверхні  $\text{SiO}_2$ , що відбувається в інтервалі 400–600 К, в складі комплексу з  $\text{Cr}^{3+}$  є лише два максимально віддалені один від одного ліганди (рис. 5, в). У випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  в складі комплексу з  $\text{Cr}^{3+}$  присутні три ацетилацетонатні ліганди, тому необхідної для взаємодії просторової орієнтації лігандів вдається досягти за меншої їх рухливості (нижчої температури).

Відсутність піків  $m/z$  122 та 164 в мас-спектрах летких продуктів термодесорбції з поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  свідчить, що димеризація ацетилацетонатних лігандів з міграцією атома водню метильної групи до атома кисню енольної групи (схема 8, 1) не відбувається. Оптимізація геометрії модельного комплексу

$\text{Cr}(\text{acac})_3$  з координаційно ненасиченим іоном  $\text{Al}^{3+}$  свідчить, що найстабільнішою є просторова конфігурація, коли один атом кисню кожного з трьох ацетилацетонатних лігандів перебуває в координаційній сфері одночасно двох іонів ( $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$ ) (рис. 5, б). Для такої поверхневої структури відкриття хелатного цикла більш вірогідне з боку атома кисню, незадіяного у взаємодії з поверхневим координаційно ненасиченим іоном  $\text{Al}^{3+}$ , а міграція атома водню термінальних метильних груп до атома кисню енольних груп потребує значної деформації ацетилацетонатних лігандів. Фіксація атомів кисню енольних груп в координаційній сфері одночасно двох іонів  $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  спричинить зменшення рухливості ацетилацетонатних лігандів поблизу зв'язку C–O, що перешкоджатиме димеризації за схемами 4, 8 (1) та 9. Натомість, відкриття ацетилацетонатних хелатних циклів з боку атома кисню, незадіяного у взаємодії з поверхневим координаційно ненасиченим іоном  $\text{Al}^{3+}$ , не створює жодних перешкод для міграції атома водню термінальних метильних груп до атома кисню карбонільної групи (схема 8, 2), що підтверджено експериментально десорбцією ацетону з максимумом при 570 К.



Зменшення рухливості лігандів поблизу зв'язку С–О внаслідок фіксації атома кисню в координаційній сфері одночасно двох іонів  $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  утруднює процеси міграції атома водню метильних груп, які спричиняють термоліз окремих ацетилацетонатних лігандів (схеми 3 та 11). Тому основний максимум на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  42 та 44 у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігається при температурі, на 15–20 К більшій порівняно з  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ . Додатковий термодесорбційний максимум на ТПД-МС кривих іонів  $m/z$  42 та 44 близько 760 К, ймовірно, обумовлений перетвореннями ацетилацетонатних лігандів внаслідок відкриття хелатних циклів з боку атома кисню, який взаємодіє з поверхневими координаційно ненасиченими іонами  $\text{Al}^{3+}$ .

### ВИСНОВКИ

Напрямки термолізу  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  залежать від природи носія і визначаються активними центрами, які відповідають за адсорбцію  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

Заміщення ацетилацетонатних лігандів, які утворюють водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами, внаслідок термічної активації  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  спричиняє десорбцію ацетилацетону в інтервалі 400–600 К. Через відсутність взаємодії ацетилацетонатних лігандів з гідроксильними групами поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утворення ацетилацетону у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  не відбувається, про що свідчила неістотна інтенсивність сигналів його молекулярного  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3]^+$  ( $m/z$  100) та осколочного  $[\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CO}]^+$  ( $m/z$  85) іонів при температурі 400–600 К.

Термічна активація  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  та  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  приводить до відкриття хелатних циклів ацетилацетонатних лігандів, незадіяних у водневих зв'язках з поверхневими гідроксильними групами носіїв, та їхнього термолізу в інтервалі 470–830 К з димеризацією та виділенням малих молекул. Димеризація ацетилацетонатних лігандів в складі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  відбувається внаслідок міграції атомів водню метильних груп до атомів кисню енольної та карбонільної групи і супроводжується десорбцією циклічного дикетону  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  та ацетону в інтервалі 570–670 К. Димеризація лігандів в складі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  спричинена міграцією атома водню метильної групи до атома кисню карбонільної групи та супроводжується десорбцією ацетону в інтервалі 470–650 К. Через

меншу віддаленість ацетилацетонатних лігандів при відкритті хелатних циклів в складі  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  димеризація відбувається легше порівняно з  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ , що приводить до зменшення температури максимуму десорбції ацетону на 50 К. Димерні макроліганди  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  і  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  та окремі ацетилацетонатні ліганди зазнають термолізу у складі комплексів з  $\text{Cr}^{3+}$  на поверхні  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$  і  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  з виділенням малих молекул в інтервалі відповідно 570–730 та 600–850 К. Фіксація атомів кисню в координаційній сфері одночасно двох іонів  $\text{Cr}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  у випадку  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  перешкоджає димеризації з міграцією атома водню метильної групи на атом кисню енольної групи та утруднює процеси, які спричиняють термоліз окремих лігандів.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Weckhuysen B.M., Rao R.R., Pelgrims J. et al.* Synthesis, spectroscopy and catalysis of  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  complex grafted onto MCM-41 materials: formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6. – P. 2960–2970.
2. *Calleja G., Aguado J., Carrero A., Moreno J.* Chromium supported onto swelled Al-MCM-41 materials: a promising catalysts family for ethylene polymerization // *Catal. Commun.* – 2005. – V. 6. – P. 153–157.
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. *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.
5. *Kytökivi A., Jacobs J.-P., Hakuli A. et al.* Surface characterization and activity of chromia/alumina catalysts prepared by atomic layer epitaxy // *J. Catal.* – 1996. – V. 162. – P. 190–197.
6. *Puurunen R.L., Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I.* Chromium(III) supported on aluminum-nitride-surfaced alumina: characteristics and dehydrogenation activity // *J. Catal.* – 2003. – V. 213. – P. 281–290.
7. *Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I.* Effect of catalyst prereduction on the dehydrogenation of isobutane over chromia/alumina // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 3862–3868.
8. *Karinen R., Airaksinen S., Kiviranta P. et al.* Application of microreactors in the dehydrogenation of isobutane // *Top. Catal.* – 2011. – V. 54. – P. 1206–1212.

- 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.
- Ruddick V.J., Dyer P.W., Bell G. et al. Mechanistic study of the calcination of supported chromium (III) precursors for ethene polymerization catalysts // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 11062–11066.
- 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.
- Hakuli A., Kytökivi A. Binding of chromium acetylacetonate on a silica support // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 1607–1613.
- Babich I.V., Plyuto Yu.V., Van der Voort P., Vansant E.F. Gas-phase deposition and thermal transformations of Cr(acac)<sub>3</sub> on the surface of alumina supports // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 3191–3196.
- Davydenko L., Mischanchuk B., Pokrovskiy V. et al. TPD-MS and IR studies of Cr(acac)<sub>3</sub> binding upon CVD at silica and alumina surfaces // *Chem. Vap. Dep.* – 2011. – V. 17. – P. 123–127.
- 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, N 11. – P. 1347–1363.
- Bykov A.F., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K., Semyannikov P.P. Mass spectrometric study of thermolysis mechanism of metal acetylacetonates vapour // *Journal de Physique IV, Colloque C5, supplement au Journal de Physique II.* – 1995. – V. 5. – P. 191–197.

Надійшла 05.04.2012, прийнята 25.06.2012

### Исследование термоллиза Cr(acac)<sub>3</sub> на поверхности SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии

Л.А. Давиденко, Б.Г. Мисчанчук, А.Г. Гребенюк, В.А. Покровский, Ю.В. Плюто

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

Методом температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии исследован механизм термоллиза молекул ацетилацетоната хрома (III) Cr(acac)<sub>3</sub>, адсорбированных на поверхности оксидов кремния и алюминия. Установлено, что в случае оксида кремния термоллиз Cr(acac)<sub>3</sub> происходит путем замещения лигандов, образующих водородные связи с поверхностными гидроксильными группами, и димеризации свободных ацетилацетонатных лигандов вследствие миграции атомов водорода метильных групп к кислороду енольной и карбонильной групп с последующим разложением димерных макролигандов и одиночных ацетилацетонатных лигандов с выбросом небольших молекул. В случае оксида алюминия реализуется димеризация свободных ацетилацетонатных лигандов вследствие миграции атома водорода метильной группы к кислороду карбонильной группы с последующим разложением димерных макролигандов и одиночных ацетилацетонатных лигандов.

### Study on Cr(acac)<sub>3</sub> thermolysis at SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces by temperature programmed desorption mass spectrometry

L.O. Davydenko, B.G. Mischanchuk, A.G. Grebenyuk, V.O. Pokrovskiy, Yu.V. Plyuto

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

The mechanism of thermolysis of chromium (III) acetylacetonate Cr(acac)<sub>3</sub> molecules adsorbed on silica and alumina surfaces has been studied by temperature programmed desorption mass spectrometry. It has been found that the thermolysis of Cr(acac)<sub>3</sub> on silica surface occurs due to substitution of the support hydroxyl groups for hydrogen bonded ligands and dimerization of free acetylacetonate ligands by migration of hydrogen atom of methyl group to oxygen atom of enol and carbonyl groups followed by decomposition of dimeric macroligands and single acetylacetonate ligands with elimination of small molecules. The thermolysis of Cr(acac)<sub>3</sub> on alumina surface occurs due to dimerization of free acetylacetonate ligands via migration of hydrogen atom of methyl group to oxygen atom of carbonyl group followed by decomposition of dimeric macroligands and single acetylacetonate ligands with elimination of small molecules.