

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

УДК 547. 546. 131

**КРИОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАРГАНЦА В ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПЛЕНКАХ****В.В. Загорский, С.В. Ивашко, М.А. Петрухина, Г.Б. Сергеев***(кафедра химической кинетики)*

**Взаимодействие конденсатов паров марганца с *n*-ксилиленом, ди-*n*-ксилиленом (*пара*-циклофаном), пара-ксилолом исследовано при температурах 80–300 К. Методом ИК-спектроскопии показано, что в системе марганец – *n*-ксилилен (хиноидная форма) образуются устойчивые  $\pi$ -комплексы, влияющие как на процесс кластерообразования металла, так и на свойства образующейся при нагревании полимерной пленки.**

Пленочные полимерные материалы, содержащие ультрадисперсные частицы металла, используются в электронике, в катализе, в качестве поглощающих и отражающих систем в различных диапазонах электромагнитного излучения. Нами разработан способ получения наноразмерных частиц металла в пленке поли-*n*-ксилилена [1]. Способ заключается в совместной одновременной конденсации паров металла и мономера – *n*-ксилилена на охлаждаемую жидким азотом подложку. При нагревании до комнатной температуры мономер полимеризуется (в диапазоне 110–150 К) с образованием поли-*n*-ксилилена, а изолированные в мономере атомы и малые кластеры металла агрегируют до более крупных глобулярных частиц.

Полимеризация ограничивает рост кластеров металла до размера в несколько нанометров. Метод успешно использован для стабилизации кластеров малоактивных металлов (серебро, свинец, цинк, кадмий), однако более активный магний взаимодействует с мономером и, возможно, полимером [2]. Известно, что при низкотемпературной конденсации паров хрома на поли-*n*-ксилилен и последующем разогреве соконденсатов были получены полимерные пленки, содержащие как  $\pi$ -комплексы хрома с ароматическими ядрами полимера, так и кластеры хрома [3]. В связи с этим представляет интерес установление стадии, на которой происходит образование  $\pi$ -комплексов переходного металла с полимером. Цель данной работы – исследование взаимодействий металла (марганец) с мономерной и полимерной матрицей *n*-ксилилена. Для этого изучено комплексообразование в низкотемпературных конденсатах паров марганца с *n*-ксилиленом (хиноидная структура), ди-*n*-ксилиленом или циклофаном

(ароматическая структура), *n*-ксилолом (ароматическая структура). Образование комплексов регистрировали по инфракрасным спектрам соконденсатов при различных температурах.

**Экспериментальная часть**

Использованный марганец имел чистоту не ниже 99.5% и не подвергался дополнительной очистке. Ди-*n*-ксилилен (циклофан) очищен методом жидкостной хроматографии. Исходный *n*-ксилол имел марку «хроматографически чистый». Для приготовления образцов и записи ИК-спектров при низких температурах использовали криостат, описанный ранее [4]. Марганец испаряли из кварцевого тигля с наружным обогревом при 930–950°, мономер *n*-ксилилен получали пиролизом циклофана в кварцевой трубке при 500–650°. Для получения совместного конденсата марганца с ди-*n*-циклофаном последний испаряли при 100° без пиролиза. Пары металла и органического лиганда конденсировали совместно на поверхность полированного медного блока, охлаждаемого жидким азотом (при этом поддерживали в криостате вакуум не выше 10 мм рт. ст.). После окончания конденсации медный блок разворачивали к спектральному окошку (КВг) и записывали ИК-спектры при температурах 80–300 К в диапазоне 4000–400 см на приборе «Specord-75-IR». Содержание металла в образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе «СРМ-25». Время соконденсации паров металла и органического лиганда составляло 5–30 мин. Полимеризация *n*-ксилилена происходила при температурах 110–150 К в процессе медленного нагрева соконденсата от 80 К. После нагревания до комнатной темпе-

**Новые полосы поглощения в совместном конденсате марганца с *n*-ксилиленом при 80 – 300 К**

Полоса, см <sup>-1</sup>	Поведение при нагреве	Отнесение [5]
3085 средн.	исчезает	мономер: вал. С–Н хиноидн.
3088 средн.	ослабевает	
3023 средн.	ослабевает	мономер: вал. С–Н в С=СН <sub>2</sub>
3025 средн.	растет	
1900 отсут.	растет	полимер: вал. С–С ароматич.
1890 отсут.	растет–исчезает	
1788 отсут.	появляется при 298 К	мономер: вал. С=C хин. цикла
1680 сл.узк.	исчезает	
1645 отсут.	появляется при 298 К	полимер: вал. С–С ароматич.
1593 сильн.	исчезает	
1592 сильн.	ослабевает	полимер: вал. С–С ароматич.
1578 сильн.	ослабевает	
1530 сл.узк.	исчезает	полимер: вал. С–С ароматич.
1513 оч.слаб.	растет	
1510 отсут.	растет	полимер: вал. С–С ароматич.
1489 средн.	растет–исчезает	
1290 слаб.	исчезает	полимер: вал. С–С ароматич.
1280 слаб.	исчезает	
1215 средн.	ослабевает при 298 К	полимер: вал. С–С ароматич.
1130 средн.	ослабевает	
1134 средн.	ослабевает–растет	полимер: вал. С–С ароматич.
750 слаб.	исчезает	
725 слаб.шир.	исчезает	полимер: внепл. дефор. С–Н
542 отсут.	растет	
545 слаб.	растет	полимер: внепл. дефор. С–Н

ратуры полученную полимерную пленку извлекали из криостата для микроскопических исследований и анализов.

### Результаты и обсуждение

Применяемый нами метод получения поли-*n*-ксилилена широко используется для получения изолирующих покрытий в микроэлектронике. Полимер образуется из *n*-ксилилена, получаемого в свою очередь

пиролизом ди-*n*-ксилилена (циклофана) по схеме, приведенной в [2]. Для практического использования полимерных пленок, содержащих кластеры металлов, необходимо определить реакционную способность металла по отношению к мономеру и полимеру, а также устойчивость кластеров к окислению кислородом воздуха. В ИК-спектре совместного конденсата марганца с мономером *n*-ксилиленом при 80 К появился ряд новых по сравнению с чистым мономером полос поглощения (таблица). Часть полос сохранялась и при нагреве до полимеризации мономера. В то же время в соконденсатах марганца с ди-*n*-ксилиленом (циклофаном) и *n*-ксилолом при температурах 80–300 К новые полосы по сравнению с исходными органическими веществами не обнаружены. Сравнение спектров систем марганец – *n*-ксилилен (хиноидная структура), марганец – ди-*n*-ксилилен или циклофан (ароматическая структура), марганец – *n*-ксилон (ароматическая структура) показывает, что только в первой из них происходит образование новых соединений. В этой системе новые полосы поглощения при 3088, 3025, 1788, 1645, 1592, 1578, 1215, 1134 см сохраняются при нагреве до 300 К в вакууме и в присутствии воздуха. Новые соединения, устойчивые в вакууме при разогреве до комнатной температуры, являются, по-видимому, π-комплексами марганца с хиноидной формой мономера. Об этом свидетельствуют как отсутствие характерного для бис-ареновых комплексов поглощения при 470 см [3], так и сохранение ряда полос при выдерживании на воздухе при комнатной температуре, в отличие от системы *n*-ксилилен – магний [2]. Стабилизация за счет комплексообразования части мономера может приводить к модификации свойств полимерной пленки кластерами марганца. В этом случае металлполимерный материал уже не является сочетанием взаимно инертных кластеров металла и полимерной матрицы. Аналогичного поведения по отношению к *n*-ксилилену можно ожидать от других *d*-подгрупп хрома, марганца и железа.

Данная работа была частично поддержана грантом РФФИ 96-03-33970а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загорский В.В., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б. Патент РФ № 2017547 от 02.07.1992 г. Класс В05Д1/38, опубл. 15.08.1994, бюл. № 15.
2. Загорский В.В., Насонова А.Е., Петрухина М.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия.1995. 36. С. 159.
3. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Васильков А.Ю. и др. // Металлоорг. химия. 1990. 3. С. 919.
4. Sergeev G.B., Smirnov V.V., Zagorsky V.V. // J. Organomet. Chem. 1980. 201. С. 1926.
5. Пибалк А.В., Кардаш И.Е., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. 1981. 23А. С. 1926.