

УДК 541.117:539+532.783

## РЕАКЦИИ В МЕЗОГЕННЫХ ЦИАНОФЕНИЛАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КРИОФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-МЕЗОГЕННЫХ НАНОСИСТЕМ

Т.И. Шабатина

*(кафедра химической кинетики; e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru)*

Представлены результаты комплексного экспериментального исследования (методами ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии) специфических взаимодействий и реакций в молекулярных и атомно-молекулярных системах на основе мезогенных цианофенилов и их соконденсатов с металлами при низких температурах. Получены количественные характеристики молекулярной ассоциации мезогенных цианобифенилов и их производных в матрицах аргона (4–10 К), углеводов (77–100 К), растворах в неполярных растворителях и пленках молекулярных конденсатов (80–350 К). Изучено влияние способа формирования образцов и их термической предыстории на особенности молекулярной организации и кинетику модельного процесса фотоиницированного образования нитроксильных радикалов. Рассмотрена детальная термическая эволюция атомно-молекулярных систем, формируемых низкотемпературной соконденсацией паров металла (серебро, медь) и ряда мезогенных алкилцианофенилов на охлаждаемые поверхности. Методами ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химического моделирования показано образование при низких температурах метастабильных комплексов, включенных в димерные структуры цианобифенилов. Установлено, что термический распад комплексов в ходе разогрева низкотемпературных соконденсатов приводит к образованию наноразмерных кластеров металла и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Предложено кинетическое описание протекающих процессов.

Мезогенные соединения образуют в определенном интервале температур термодинамически стабильные фазы, сочетающие свойства жидкостей (высокую молекулярную подвижность и текучесть) и кристаллов (упорядоченность структуры, анизотропия физико-химических свойств), так называемые жидкокристаллические мезофазы [1–3]. Как правило, молекулы мезогенных соединений сильно анизотричны: стержнеобразная или дискообразная форма [4]. В изотропной фазе такие молекулы ориентированы хаотично, однако при понижении температуры они образуют ориентационно упорядоченные нематические фазы, характеризующиеся наличием дальнего ориентационного порядка в расположении длинных молекулярных осей, или смектические фазы со слоевым упорядочением молекул [4, 5]. При низких температурах эти соединения образуют ряд стабильных и метастабильных твердых фаз, локальная структура которых отражает особенности строения жидкокристаллических мезофаз с различной молекулярной организацией [6]. Поведение мезогенных веществ при понижении температуры отличается большим разнообразием. Для них характерна способность к глубокому переохлаждению, образованию ориентированных стеклообразных состояний, возникновение в менее упорядоченных фазах флуктуаций жидкокристаллической упорядоченности более высокого порядка [5]. Отмеченные особенности могут быть использованы для направленного проведения химических процессов в мезогенных матрицах при низких температурах и создания принципиально новых материалов на их основе.

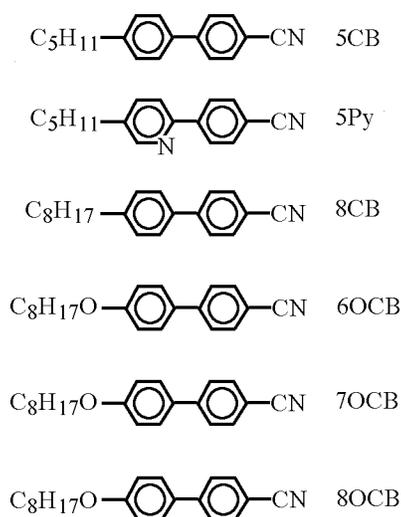
Введение металлов в мезогенные системы значительно расширяет возможности их практического использования [7, 8]. Особый интерес могут иметь гибридные наноразмерные системы [9, 10], представляющие собой промежуточное звено, связывающее атомные и молекулярные объекты и объемные кристаллические материалы [11–12].

Известно, что у нанобъектов появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства, меняются реакционная способность и каталитические свойства, их физические и химические характеристики кардинально отличаются от характеристик как индивидуальных атомов, так и твердых кристаллов [12–16]. При этом свойства наносистемы в целом будут зависеть не только от размера и формы индивидуальных нанокластеров, но и от способа их получения и организации в единую структуру [17, 18].

Зарождение нанокластеров (нуклеация) и их рост, а также окончательная супрамолекулярная организация системы во многом определяются структурно-динамическими свойствами матрицы.

В задачи настоящего исследования входило проведение модельных химических реакций и установление кинетических особенностей их протекания в зависимости от локальной молекулярной организации и динамических свойств различных жидкокристаллических мезофаз и твердых фаз, а также закономерностей формирования наночастиц металла в таких самоорганизующихся структурированных матрицах, как мезогенные соединения.

Схема 1



В качестве мезогенных компонентов использовали жидкокристаллические производные цианобифенилов, структурные формулы которых приведены на схеме 1.

Для введения атомов металла в мезогенные матрицы использовали метод низкотемпературной соконденсации паров металла и органического компонента. С использованием этого метода в сочетании с подходами криоспектроскопии получены и охарактеризованы атомы, кластеры и комплексы некоторых металлов [19–20]. В качестве модельного химического процесса, кинетика которого определяется структурно-динамическими свойствами системы рассмотрели фотоиницированное образование нитроксильных радикалов при фотолизе нитроалканов.

### Методика эксперимента

Пленочные образцы цианобифенилов (CB) и их соконденсатов с металлами получали при конденсации паров компонентов на охлаждаемые поверхности из кварца, фторида кальция или полированного медного куба в спектральных вакуумируемых криостатах. Конструкция криостатов позволяет проводить регистрацию спектров как в процессе конденсации паров реагентов при 80–90 К, так и при последующем разогреве полученных пленочных образцов от 80 К до 300–350 К [20–21]. В ряде случаев для улучшения спектрального разрешения образцы соконденсировали с 100–1000-кратным избытком инертного матричного компонента – аргоном или деканом. Эксперименты с использованием гелиевых криостатов проводили в Институте физики низких температур НАНУ (г. Харьков) и в Университете г. Амстердам. Скорости конденсации испаряемых компонентов варьировали в диапазоне  $10^{14}$ – $10^{16}$  мол/с·см<sup>2</sup>, толщины образцов пленок составляли 2–100 мкм. Отношение металл/CB задавали при помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:100. Химический анализ содержания металла в полученных образцах проводили с помощью экстракционно-фотометрического метода.

Пленочные образцы исследовали методами ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров пленочных

образцов и растворов жидких кристаллов в пентане, гексане, нонане, декане проводили на приборе “Specord M-80” (Karl Zeiss Jena) в режиме пропускания в интервале 4000 – 400 см<sup>-1</sup>. Спектры с более высоким разрешением 0,5 см<sup>-1</sup> получали в диапазоне 2300–1800 см<sup>-1</sup> в области валентных колебаний CN-группы лиганда. Спектры пленочных образцов в отражательном режиме были получены на приборе “Specord IR-75” в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> при ширине щели 3 см<sup>-1</sup>. Оптические спектры регистрировали в режиме пропускания на приборе “Specord M-40” в интервале 200–900 нм (50 000–11 000 см<sup>-1</sup>). Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре СЭПР-307 (“Рубин”) с модифицированной электронной схемой. Общее управление системой осуществляли при помощи IBM-PC на базе процессора Intel Pentium-133MHz с использованием специально разработанного программного комплекса в среде операционной системы OS-2 Warp 4.0.

Фотоактивную добавку 2-метил-2-нитропропан синтезировали по методу [22]. Дополнительную очистку нитрозосоединения проводили двухкратной вакуумной возгонкой. Фотолиз нитрозосоединения проводили красным светом ( $\lambda > 650$  нм) в термостатируемом резонаторе ЭПР-спектрометра, точность поддержания температуры образца составляла  $\pm 0,5$  К. Интенсивность фотолизующего света (I) составляла  $3,5 \cdot 10^{14}$  фотон/с. Образцы освобождали от кислорода вакуумированием, остаточное давление в системе не превышало  $10^{-3}$  торр. Концентрация нитрозосоединения в фотолизуемых образцах составляла 0,08 М. В целях предотвращения вторичных процессов степень фотолиза во всех случаях не превышала 1%. За кинетикой реакции следили методом ЭПР по накоплению продукта реакции стабильного ди-трет-бутилнитроксильного радикала (ДТБН). Анализ спектров ЭПР и расчет частоты вращательной переориентации ДТБН радикала в данной матрице проводили по методу [23]. ДТБН радикал считали сферическим, а его вращение изотропным.

### Результаты и их обсуждение

Одной из характерных особенностей длинноцепочечных алкил- и алкоксицианобифенилов является склонность к самоассоциации и образованию в твердых и жидкокристаллических фазах димерных структур нанометрового размера. Количественное изучение молекулярной ассоциации мезогенных цианобифенилов и их производных в матрицах инертных газов при 5–10 К и углеводородов при 80–230 К, растворах в неполярных растворителях, а также пленках молекулярных конденсатов в интервале температур 80–350 К проведено методами электронной и колебательной спектроскопии.

Для установления спектральных характеристик мономерной и димерной форм исследовали образцы цианобифенилов (CB), изолированных в инертных матрицах аргона при температурах 5–10 К и декана при 80–130 К. На рис. 1 приведены ИК-спектры в области валентных колебаний  $C \equiv N$ , полученные для молекулярного 4-пентил-4'-цианобифенилпиридина (5Py), стабилизированного в аргоновой

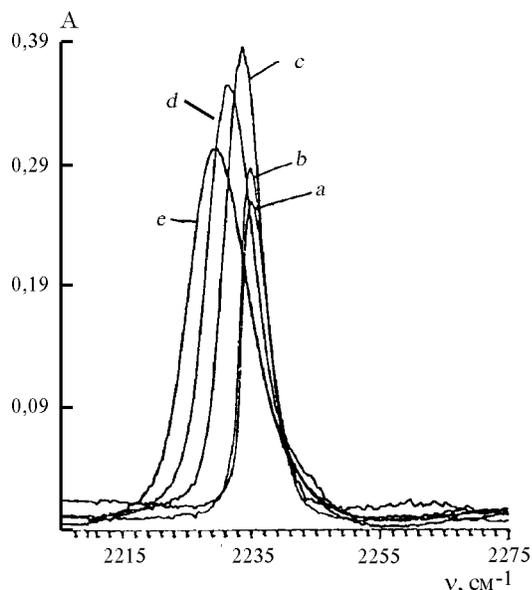


Рис. 1. ИК-спектр в области валентных колебаний  $C\equiv N$ -группы молекул 4-пентил-4'-цианофенилпиридина (5Py), изолированных в аргоновой матрице ( $T = 5$  K) при соотношении 5Py/Ar: а – 1:1000; б – 1:400; с – 1:50; д – 1:10; е – пленка молекулярного конденсата 5Py (толщина  $l \approx 20$  мкм)

матрице при 5 K, для различных значений отношения 5Py/Ar, меняющихся от 1/1000 до 1/10 и для пленки индивидуального цианофенила [24]. Увеличение содержания цианофенила в системе приводит к сдвигу максимума полосы поглощения валентных колебаний  $C\equiv N$ -группы в область более низких частот. Аналогичные результаты были получены для мономерных и димерных структур 4-пентил-4'-цианофенила (5CB), изолированных в матрице аргона и декана. Увеличение содержания 5CB в матрице и температуры образца приводит к сдвигу максимума полосы валентных колебаний CN-группы в сторону низких частот вследствие образования димеров. Оптимизация равновесной геометрии мономера и димера модельного цианофенила и расчет колебательных частот выполнены с использованием программы Alchemy и метода AM1 на базе пакета программ GAMESS [25]. На рис. 2 приведена оптимизированная структура димера 5CB. Результаты расчета колебательных частот димерных структур по сравнению с мономером СВ подтвердили наличие сдвига максимума полосы валентных колебаний CN-группы в область более низких частот вследствие димеризации.

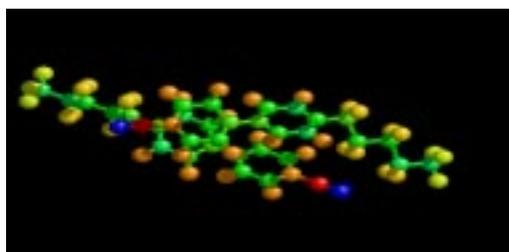


Рис. 2. Равновесная структура димера 4-пентил-4'-цианофенила (5CB), полученная по программе MM2

Для изучения мономер-димерного равновесия в системах было проведено исследование растворов цианофенилов в неполярных углеводородах (декане, пентане и изооктане) в интервале температур 250–330 K и концентраций, изменяемых в пределах 0,006–1,7M. Для получения спектральных и термодинамических характеристик процесса молекулярной ассоциации была выполнена совместная математическая обработка нескольких экспериментальных серий спектров с различными исходными концентрациями СВ по программе численного моделирования ассоциативных равновесий в системе [26–27]. Показано, что в пределах 20% погрешности в растворах присутствуют два поглощающих компонента, отнесенных нами к мономерной и ассоциативной формам цианофенилов. Следует отметить, что используемый в нашей работе подход не позволяет различить димерную и более сложные ассоциативные формы в случае близости их спектральных характеристик. На рис. 3 приведены экспериментальный (суперпозиционный) и рассчитанные спектры мономерной и ассоциативной форм мезогенного 4-октил-4'-цианофенила (8CB) в декане. В табл. 1 представлены спектральные характеристики мономерных и ассоциативных форм исследованных цианофенилов. Важно, что спектральные характеристики для мономеров практически совпадают со значениями для предельно разбавленных растворов. Из зависимости вкладов ИК-спектров мономерной и ассоциативной форм в мезофазе от температуры определили величины энтальпии процесса (табл. 1). Сравнение полученных значений энтальпии процесса ассоциации, приведенных в табл. 1, позволяет сопоставить относительную стабильность образующихся ассоциатов. Максимальные значения  $\Delta H$  имеют алкил- и алкоксицианофенилы (5CB, 8CB, 8OCB), стабилизированные “стэкинговыми” взаимодействиями двух пар бензольных колец. В случае 4-пентил-4'-цианофенилпиридина (5Py) наличие атома азота в структуре молекулы приводит к образованию менее стабильных ассоциатов и понижению величин  $\Delta H$ . Для 4-пентил-4'-цианофенилциклогексана (5CH), имеющего одно гидрированное бензольное кольцо в структуре молекулы, наблюдали самое низкое значение  $\Delta H$ . Алкоксицианофенил 8OCB образует наиболее стабильные ассоциаты

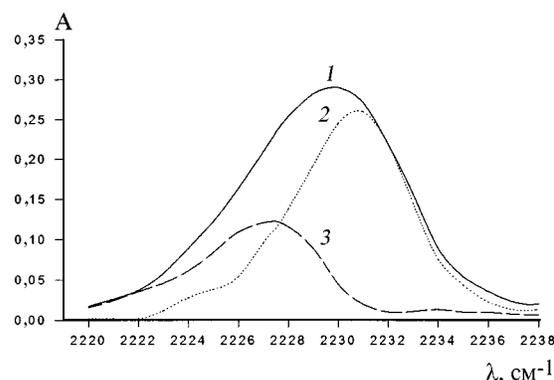


Рис. 3. Экспериментальный (1) и рассчитанные спектры поглощения мономерной (2) и ассоциативной (3) форм 4-октил-4'-цианофенила (8CB) в декане, концентрация  $C_0 = 0,548M$ , толщина  $l = 0,0288$  мм, температура 294 K

Некоторые спектроскопические и термодинамические характеристики цианобифенилов

Вещество	$\nu_M^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_M^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$ (эксп*)	$\nu_D^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_M^{\text{макс}} 10^{-3},$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\epsilon_M^{\text{макс}} 10^{-3},$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (эксп*)	$\epsilon_D^{\text{макс}} 10^{-3},$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta H,$ кДж/ моль
5CB	2230 ( $\pm 0,5$ )	2230 ( $\pm 1$ )	2225 ( $\pm 0,5$ )	0,23 ( $\pm 0,15$ )	0,14 ( $\pm 0,02$ )	0,59 ( $\pm 0,25$ )	-19 $\pm 5$
5CH	2232 ( $\pm 0,5$ )	2232 ( $\pm 1$ )	2225 ( $\pm 0,5$ )	0,29 ( $\pm 0,15$ )	0,29 ( $\pm 0,02$ )	0,57 ( $\pm 0,25$ )	-3 $\pm 1$
5Py	2232 ( $\pm 0,5$ )	2230 ( $\pm 1$ )	2227 ( $\pm 0,5$ )	0,18 ( $\pm 0,13$ )	0,14 ( $\pm 0,02$ )	0,94 ( $\pm 0,35$ )	-12 $\pm 5$
8CB	2231 ( $\pm 0,5$ )	2231 ( $\pm 1$ )	2227,5 ( $\pm 0,5$ )	0,19 ( $\pm 0,07$ )	0,19 ( $\pm 0,02$ )	0,87 ( $\pm 0,30$ )	-18 $\pm 5$
8OCB	2231 ( $\pm 0,5$ )	2231 ( $\pm 1$ )	2226,5 ( $\pm 0,5$ )	0,21 ( $\pm 0,08$ )	0,21 ( $\pm 0,02$ )	0,67 ( $\pm 0,25$ )	-29 $\pm 7$

\*Экспериментальные значения для мономерной формы определены для предельно разбавленных растворов.

по сравнению с алкилцианобифенилами 5CB и 8CB благодаря усилению межмолекулярных взаимодействий при введении атома кислорода. Таким образом, при переходе от алкилцианобифенилов к алкоксипроизводным увеличиваются константы и энтальпии ассоциации. Способность различных цианобифенилов к молекулярной ассоциации коррелирует с известными из литературы данными [28].

Для исследования процессов ассоциации, происходящих в реальных жидкокристаллических ячейках, регистрировали ИК-спектры пленок молекулярных конденсатов цианобифенилов в интервале 80–330 К, включающем области существования твердой, нематической и изотропной фаз. Положение максимума полосы поглощения цианогруппы определяется типом структурных единиц (мономерные и димерные формы), образующих пленку. При изменении температуры количественное соотношение между мономерной и димерной (ассоциативными) формами меняется в соответствии с константой равновесия, при этом интенсивность полос поглощения цианогруппы, соответствующих поглощению мономеров и димеров, изменяется, и положение максимума суммарной полосы поглощения сдвигается. ИК-спектры пленок молекулярных конденсатов, получаемых конденсацией паров цианобифенильных компонентов в режиме молекулярных пучков на охлаждаемые спектральные поверхности, уже при 80 К обнаруживают достаточно широкую полосу валентных колебаний CN-группы, отвечающую частично димеризованным образцам. При нагреве образцов от 80 до 270 К наблюдали усиление поглощения в области меньших частот (2230–2225 $\text{см}^{-1}$ ) [24], что связано с эффективной ассоциацией и образованием димерных структур изучаемых цианобифенилов, промотируемым увеличением молекулярной подвижности системы. Дальнейший нагрев системы до 300–350 К, сопровождающийся переводом системы в жидкокристаллическую мезофазу, а затем изотропно-жидкое состояние, приводит к обратному голубому сдвигу максимума полосы валентных колебаний CN-группы вследствие частичной диссоциации димеров или более сложных молекулярных агрегатов цианобифенилов в мезофазе и изотропной фазе.

При исследовании электронных спектров поглощения пленок 5CB, 8CB, 8OCB и их соконденсатов с деканом обнаружены две полосы поглощения в области 220 и 280 нм при 80 К [29]. В работе [30] принято следующее отнесение наблюдаемых полос в электронном спектре алкил и алкоксицианобифенилов: электронный переход 280 нм считают поляризованным параллельно длинной оси молекулы, а электронный переход 220 нм поляризован и параллельно, и перпендикулярно длинной оси молекулы. Нагрев пленочных образцов приводил к усилению интенсивности полосы 220 нм и снижению интенсивности полосы 280 нм. Для последней наблюдали также сдвиг в коротковолновую область. Модель молекулярных экситонов [31] связывает наличие голубого сдвига максимума полосы поглощения с образованием Н-агрегатов линейных хромофоров. Агрегаты представляют собой молекулярные цепочки, содержащие от десятка до сотен молекул, связанных ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Возбужденными состояниями агрегатов являются так называемые экситоны Френкеля – коллективные возбуждения цепочки молекул, а не возбужденные состояния отдельных молекул [32]. Дипольные моменты переходов в Н-агрегатах параллельны друг другу и перпендикулярны направлению “стэкинга” бензольных колец цианобифенилов. Предположение о возможности образования Н-агрегатов для длинноцепочечных амфифилов, содержащих алкилоксицианобифенильные фрагменты, было высказано ранее в работах [33, 34].

Наиболее существенный вклад молекулярная ассоциация СВ вносит при низких температурах при формировании твердых и жидкокристаллических мезофаз. В ходе исследования процессов кристаллизации мезогенных цианобифенилов были получены различные стабильные и метастабильные твердые фазы этих соединений, формируемые с использованием следующих специально разработанных методов [35]:

1) быстрое охлаждение образцов из изотропно-жидкого и жидкокристаллического состояний (замораживание в жидком азоте со скоростью  $\sim 200$  К/мин) и последующий разогрев образцов с различными скоростями;

2) изотермическая кристаллизация из переохлажденного жидкокристаллического состояния при температурах на 3–5 К выше, чем температура спонтанной кристаллизации системы (вариант кристаллизации с бесконечно малой скоростью);

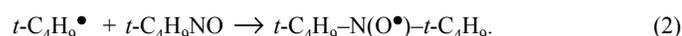
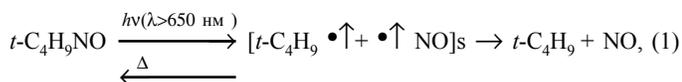
3) направленная кристаллизация мезогенов с точечным инициированием кристаллизации путем локального охлаждения ампулы с образцом с последующим ростом кристаллической фазы при движении фронта кристаллизации по образцу при температурах на 5–10 К ниже температуры плавления. Малое время инициирования кристаллизации в данном случае повышает вероятность образования кристаллических зародышей только одного типа. Кроме того, если скорости кристаллизации различных твердофазных модификаций исследуемых мезогенов сильно различаются, то даже в случае одновременного образования зародышей нескольких кристаллических фаз в массе образца преимущественно растет наиболее быстро кристаллизующаяся фаза. Скорость движения кристаллизационного фронта в данном случае может служить методом идентификации образующихся кристаллических фаз;

4) направленная кристаллизация с термической закалкой образца после ее инициирования. Таким образом, можно получать наиболее высокотемпературные фазы, так как термостатирование кристаллизующихся образцов выше на 3–5 К точки плавления низкотемпературных фаз приводит к плавлению зародышей их кристаллизации и полному подавлению образования этих фаз в процессе кристаллизации образцов.

Использование разработанных методов позволило нам получить несколько индивидуальных твердофазных модификаций исследуемых цианобифенилов и определить их термодинамические характеристики. В табл. 2 приведены условия получения этих фаз и некоторые их термодинамические характеристики.

Исследование кинетики модельного процесса фотоиницированного образования нитроксильных радикалов при фотолизе гостевых молекул нитрозоалканов (схема 2) в твердых и жидкокристаллических частично упорядоченных мезофазах алкил- и алкоксицианобифенилов при низких температурах позволило установить особенности их структурно-динамических свойств и локальной молекулярной организации [35–39].

С х е м а 2



Образующиеся при фотолизе нитрозосоединения первичные радикалы практически не обладают избыточной энергией (разность энергии квантов фотолизующего света и энергии разрыва С–N-связи в молекуле нитрозосоединения не превышает 20 кДж/моль). За кинетикой реакции следили методом ЭПР по росту интенсивности сигнала (концентрации) стабильных ди-(*трет*-бутил)нитроксильных

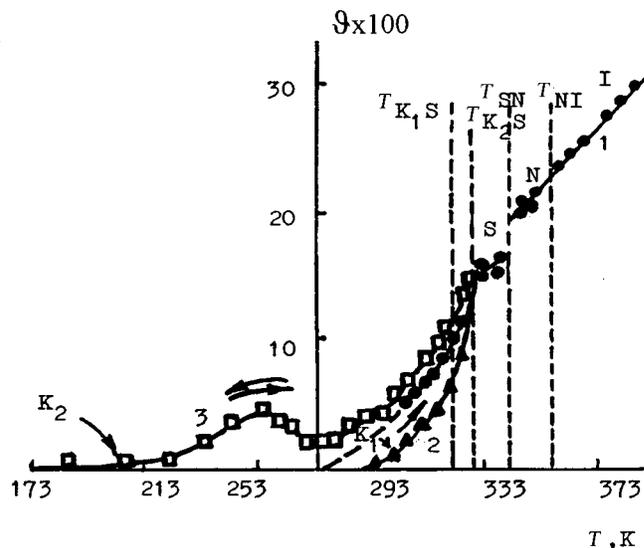


Рис. 4. Зависимость квантового выхода образования ди-*трет*-бутил нитроксильных радикалов (ДТБР) от температуры при фотолизе 2-метил-2-нитропропана в 8OCB: 1 – изотропное и нематическое фазовые состояния; 2 – твердая фаза K1, 3 – твердая фаза K2

радикалов (ДТБР) в фотолизуемом образце. Исследование методом дифференциального термического анализа показало [37], что в условиях эксперимента (содержание нитрозосоединения менее 2 мол.%) компоненты системы 2-метил-2-нитропропан и мезогенный цианобифенил образуют совместную кристаллическую структуру твердого раствора типа внедрения. При этом происходит включение молекул нитрозосоединения в пустоты кристаллической структуры цианобифенила и кинетика реакции “гостевой” молекулы отражает структурно-динамические свойства мезогенной матрицы при данной температуре.

Зависимость квантового выхода образования нитроксильных радикалов от динамических свойств мезогенной матрицы можно описать в рамках модели Френкеля квазикристаллического строения жидкостей и твердых тел [40] и представлений о мономолекулярной гибели (рекомбинации) ориентированной геминальной радикальной пары, развитых в работах [41–43]. Количественное описание кинетических закономерностей основано на следующих положениях: геминальная радикальная пара  $[t-C_4H_9 \cdot \uparrow + \uparrow NO]_s$  образуется при фотолизе в благоприятной для обратной рекомбинации ориентации, вероятность образования такой радикальной пары в процессе фотолиза близка к 1. В условиях эксперимента нитрозосоединение не выступает в качестве внешнего акцептора первичных радикалов, и квантовый выход процесса ( $\vartheta$ ) определяется соотношением вероятностей разделения первичной радикальной пары и ее обратной рекомбинации. Полученное выражение имеет следующий общий вид:  $\vartheta^{-1} = k \cdot \tau_c \cdot n [\tau_r / n(\tau_c + \tau_r) + f]$ , где  $\tau_c$ ,  $\tau_r$  – характеристические времена трансляционной и вращательной диффузии,  $k$  – константа скорости мономолекулярной гибели ориентированной радикальной пары,  $f$  – число контактов, благоприятствующих рекомбинации,  $n$  – общее число контактов. В жидких фазах можно считать

Т а б л и ц а 2

## Твердофазные состояния мезогенных 4-алкил- и 4-алкоксцианобифенилов: условия получения, термодинамические характеристики

Мезогенный цианобифенил	Мезофаза	Метод получения	Фазовый переход	Температура фазового перехода, $T_{\text{фп}}$ , К	$\Delta H_{\text{фп}}$ , кДж/моль
5СВ	N		$N \rightarrow I$	309	0,33
	$K_1$	Замораживание в жидком азоте и разогрев до 231 К	$K_1 \rightarrow N$	295	9,8
	$K_2$	Изотермическая кристаллизация при 263–273 К	$K_2 \rightarrow N$	288	10,0
	$K_3$	Изотермическая кристаллизация при 263–273 К	$K_3 \rightarrow N$	281	7,1
	G	Замораживание в жидком азоте	$G \rightarrow K_1$	231	–5,9
8СВ	N		$N \rightarrow I$	314	0,48
	$S_A$		$S_A \rightarrow N$	307	–
	$K_1$	Замораживание в жидком азоте и разогрев до 231 К	$K_1 \rightarrow S_A$	293	21,7
	$K_2$	Изотермическая кристаллизация при 263–273 К	$K_2 \rightarrow S_A$	280,5	17,9
	$K_3$	Изотермическая кристаллизация при 263–273 К	$K_3 \rightarrow K_1$	231	–7,5
	G	Замораживание в жидком азоте	$G \rightarrow K_3$	213	–2,5
7ОСВ	N		$N \rightarrow I$	347	0,66
	$K_1$	Замораживание в жидком азоте и разогрев до 223 К	$K_1 \rightarrow N$	322	27,6
	$K_2$	Изотермическая кристаллизация при 308 К	$K_2 \rightarrow N$	321	27,1
	$K_3$	Замораживание в жидком азоте	$K_3 \rightarrow K_1$	281	–0,55
8ОСВ	N		$N \rightarrow I$	352,5	1,06
	$S_A$		$S_A \rightarrow N$	338	0,17
	$K_1$	Замораживание в жидком азоте и разогрев до 231 К	$K_1 \rightarrow S_A$	325	27,3
	$K_2$	Изотермическая кристаллизация при 308 К	$K_2 \rightarrow S_A$	317	27,4
	$K_3$	Замораживание в жидком азоте	$K_3 \rightarrow K_1$	223	0,26

$f \ll 1$ ,  $\tau_c/\tau_r = \text{const}$ ,  $N = n(\tau_c/\tau_r + 1) \gg 1$ , поэтому  $\vartheta^{-1} - 1 = k\tau_c (\tau_c/\tau_r + 1)^{-1}$ , где  $\tau_c = \lambda^2/6D$  ( $\lambda$  – величина элементарного трансляционного перемещения,  $\lambda \approx 2r_o$ ,  $r_o$  – радиус молекулы растворителя, коэффициент трансляционной

диффузии  $D = k T/6\pi\eta r_1 + k T/6\pi\eta r_2$ ,  $r_1$  и  $r_2$  – молекулярные радиусы *трет*-бутильного радикала и NO), т.е. наблюдается пропорциональность  $(\vartheta^{-1} - 1) \sim T/\eta$ . В твердой фазе  $\tau_c/\tau_r \gg 1$  и квантовый выход реакции  $\vartheta^{-1} - 1 = k \cdot \tau_c \cdot n \cdot f$ ,

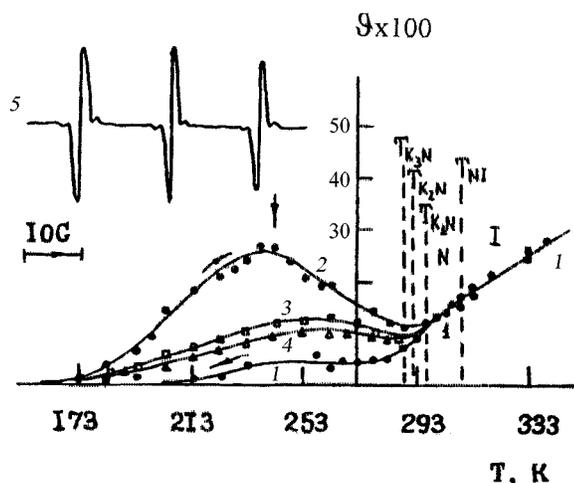


Рис. 5. Зависимость квантового выхода образования ди-*трет*-бутилнитроксильных радикалов (ДТБР) от температуры при фотолизе 2-метил-2-нитропропана в 5СВ: 1 – изотропное, нематическое и стеклообразное фазовые состояния; 2 – твердая фаза К1, 3, 4 – твердые фазы К2 и К3; 5 – ЭПР-спектр продукта реакции ДТБР в твердой фазе К1 при температуре, отмеченной ↓

где  $\tau_c = \tau_c^0 \exp(\Delta E_c / RT) \exp(-\gamma)$ ,  $\Delta E_c$  – энергия активации трансляционного движения в матрице, а  $\gamma$  – структурный параметр, характеризующий изменение энергии активации за счет теплового расширения кристаллической решетки.

На рис. 4, 5 представлены примеры температурных зависимостей квантовых выходов образования нитроксильных радикалов в различных низкотемпературных фазах мезогенных алкил- и алкоксидицианобифенилов 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5СВ), 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (8ОСВ) и смеси 6ОСВ/8ОСВ (3/7 по весу) в температурном интервале 100–383 К. 5СВ образует только нематическую, 8ОСВ – нематическую и смектическую, а смесь 8ОСВ и 6ОСВ помимо нематической и смектической мезофаз проявляет также при низких температурах реентрантный мезоморфизм. Приведенное выражение хорошо описывает температурную зависимость квантового выхода образования нитроксильных радикалов в изотропной и нематической фазах цианобифенилов. Квантовый выход реакции  $\vartheta(T)$  монотонно падает с понижением температуры, что коррелирует с ростом микровязкости системы ( $\eta$ ). В смектических фазах 8СВ и 8ОСВ наблюдали скачкообраз-

ное уменьшение выхода нитроксильных радикалов. Регистрируемый в данном случае ЭПР спектр ДТБР радикала является суперпозиционным, что может быть обусловлено наличием распределения нитроксильных радикалов по характеру локального окружения и областям с различной молекулярной подвижностью. Можно предположить включение молекул нитрозосоединения и продукта реакции ДТБР радикала в упорядоченные смектические слои, образованные жесткими бифенильными фрагментами, и межслоевое пространство, образованное более подвижными алкильными и алкоксильными заместителями. Подвижность реагентов, включенных в смектические слои понижена, что может приводить к определенному снижению скорости реакции в смектической фазе по сравнению с нематической. В смешанном жидком кристалле 6ОСВ/8ОСВ (3/7) (рис. 6) охлаждение нематической системы ниже 318 К приводит к переходу в смектическую фазу и возникновению суперпозиционного спектра ЭПР ДТБР радикала [38]. Этот переход сопровождается определенным снижением выхода нитроксильных радикалов. Дальнейшее понижение температуры до 280 К приводит к переходу системы в реентрантное нематическое состояние. Регистрируемые спектры ЭПР ДТБР радикалов перестают быть суперпозиционными и имеют величину константы сверхтонкого расщепления  $a_N = 14,5$  Гс, характерную для нематической фазы. Значение квантового выхода образования ДТБР радикалов  $\vartheta(T)$  в этом фазовом состоянии может быть получено экстраполяцией зависимости для нематической фазы (рис. 6). Кинетика фотоиндуцированного образования нитроксильных радикалов оказывается чувствительной к различиям в микроструктуре и локальном упорядочении молекул в твердых фазах К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub> [39]. В случае кристаллической фазы К<sub>1</sub> быстрое замораживание системы из изотропного состояния, характеризующегося малой степенью ассоциации молекул цианобифенилов, приводит к резкому снижению выхода нитроксильных радикалов. Скачкообразное уменьшение скорости образования нитроксильных радикалов при переходе от жидкой фазы к твердой, сопровождающееся образованием совместной кристаллической структуры типа твердого раствора, наблюдали ранее для изотропной системы “2-метил-2-нитропропан – четыреххлористый углерод” [44]. Молекулы нитрозосоединения, взаимодействуют

Т а б л и ц а 3

Магнитно-резонансные параметры комплексов серебра с мезогенными лигандами

Комплекс	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$A_{xx,G}$	$A_{yy,G}$	$A_{zz,G}$	$A_{iso,G}$
<sup>109</sup> Ag(5СВ) <sub>2</sub>	2,0047	1,9990	1,9944	693	656	575	641
<sup>107</sup> Ag(5СВ) <sub>2</sub>	2,0050	1,9986	1,9952	603	570	500	558
<sup>109</sup> Ag(5Py) <sub>2</sub>	2,0013		1,9888	568		584	574
<sup>107</sup> Ag(5Py) <sub>2</sub>	2,0017		1,9867	494		508	499

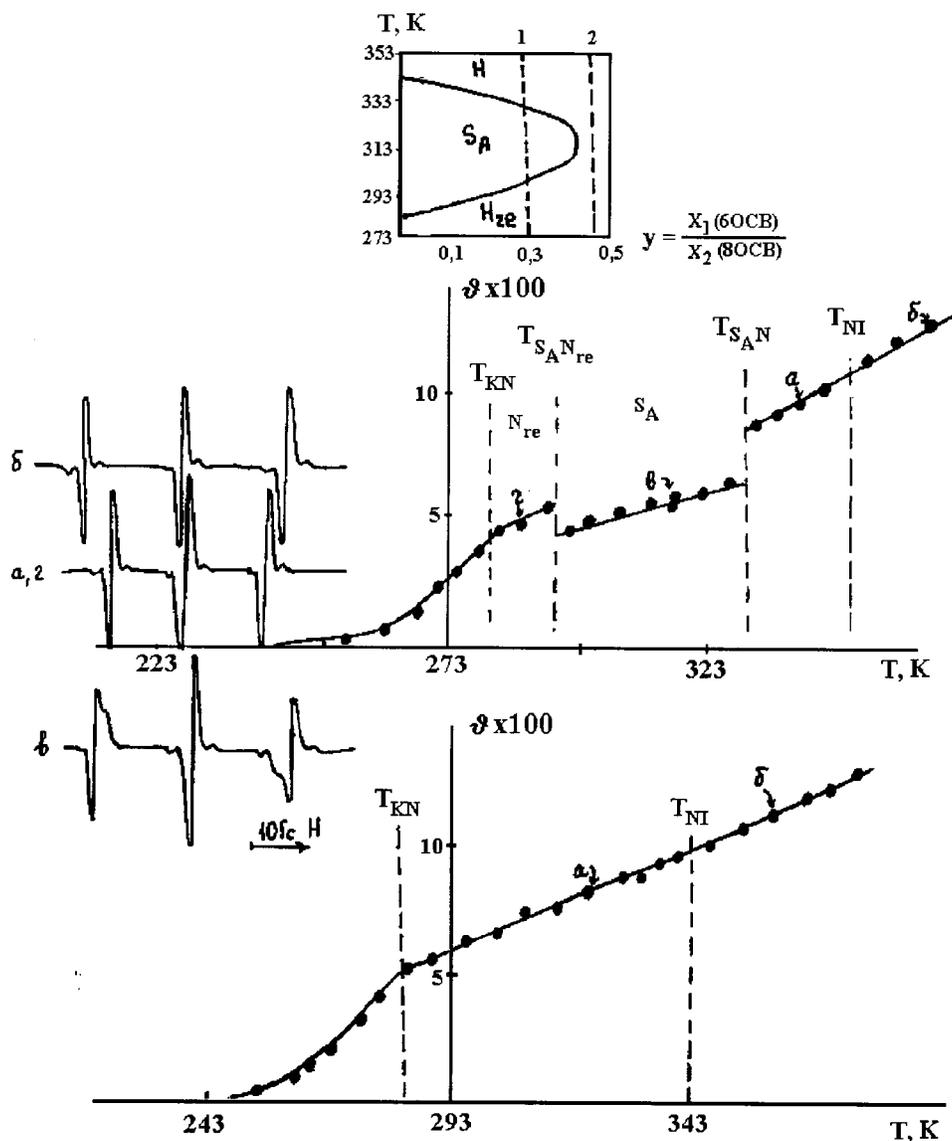


Рис. 6. Зависимость квантового выхода образования ди-*трет*-бутилнитроксильных (ДТБН) радикалов от температуры в реэнтрантной жидкокристаллической системе 6OCB/8OCB (3/7 по весу)

щие с полярными мономерными молекулами цианобифенилов, также могут включаться в кристаллическую структуру матрицы, характерную для нематогенных соединений (типа “паркетной кладки”). При этом квантовый выход реакции и частота вращения ДТБН радикала будут определяться размораживанием трансляционной подвижности молекул цианобифенила как целого. Действительно, величина скорости образования нитроксильных радикалов в фазе  $K_1$  экспоненциально падает с понижением температуры (рис. 4) и практически равна нулю уже при 298 К [37], что связано с резким увеличением  $\tau_c$ , затруднением выхода трет-бутильных радикалов из “клетки” растворителя и их трансляционной диффузии в матрице, необходимых для образования продукта реакции (см. схему процесса, уравнения (1) и (2)) ДТБН радикала. И лишь при разогреве системы и появлении определенной молекулярной подвижности (рис. 4) наблюдали образование ДТБН радикалов с измеримыми скоростями.

В метастабильной кристаллической фазе  $K_2$ , получаемой изотермической кристаллизацией переохлажденной системы, наблюдали необычную температурную зависимость скорости процесса (рис. 4). Выход нитроксильных радикалов отличен от нуля вплоть до 203 К в случае 7OCB и 223 К в случае 8OCB, т.е. на 80–100 К ниже температуры кристаллизации системы, и сложным образом зависит от температуры (табл. 3). Во всей температурной области протекания реакции наблюдали сохранение высокой молекулярной подвижности в зоне реакции, фиксируемое по частоте вращения ДТБН радикала. Наблюдаемые необычные температурные зависимости в метастабильных низкотемпературных фазах СВ могут быть рассмотрены следующим образом. По всей видимости, в переохлажденном состоянии системы образуются в основном кристаллические зародыши с димерными структурными единицами, которые и образуют смектикоподобные фазы со слоевой упаковкой димерных струк-

тур. В процессе формирования совместной кристаллической структуры твердого раствора молекулы нитрозосоединения могут включаются в области, образованные более подвижными углеводородными цепями терминальных алкильных заместителей, мало влияя на характер и плотность упаковки жестких ароматических фрагментов центральной части молекул СВ. С понижением температуры растет тенденция к самоупорядочению структуры твердого раствора и “выталкиванию” все большего числа молекул нитрозосоединения в менее упорядоченные и более “рыхлые” структурные области, образованные углеводородными цепями. Этот процесс должен сопровождаться ростом квантового выхода реакции с понижением температуры. Он конкурирует с обычным аррениусовским снижением скорости реакции с понижением температуры, что и приводит к появлению максимума на кривой температурной зависимости квантового выхода образования ДТБН радикалов.

При охлаждении со скоростями выше 20 К/мин жидкокристаллические системы на основе алкилцианобифенилов (5СВ) стеклуются [36], при этом квантовый выход образования нитроксильных радикалов резко падает практически до нуля (рис. 5). Эта же температурная область соответствует области сверхмедленных движений спинового зонда [16]. Разогрев стеклообразных образцов 5СВ до 173–233 К приводит к кристаллизации системы и образованию кристаллической фазы  $K_1$ . Полученные данные (рис. 5) свидетельствуют о том, что образование нитроксильных радикалов эффективно протекает в этой матрице при температурах на 100 К ниже температуры затвердевания жидкокристаллических систем. Квантовый выход реакции в образцах, получаемых таким образом, в одном и том же температурном интервале увеличивается в 5–10 раз по сравнению с образцами, формируемыми при охлаждении жидкокристаллической системы. Таким образом, на примере этой системы удастся наблюдать кинетическое проявление термических гистерезисных явлений, характерных для мезогенных систем при низких температурах [36]. Повторное охлаждение системы со скоростью 2–4 К/мин приводит к повторению температурной зависимости скорости процесса.

Изотермической кристаллизацией переохлажденной нематической системы, в которой сильны флуктуации смектической упорядоченности, при температурах 263–273 К были получены две другие метастабильные твердофазные модификации 5СВ  $K_2$  и  $K_3$ . Величина квантового выхода образования нитроксильных радикалов (рис. 5) так же, как и в фазе  $K_1$ , отлична от нуля в широком температурном интервале вплоть до 173 К [36]. Интересно, что максимальное значение скорости процесса наблюдается во всех трех фазах примерно при одной и той же температуре, однако сама величина скорости в фазах  $K_2$  и  $K_3$  почти в 2,5 раза ниже, чем в фазе  $K_1$ . Это может быть связано с частичным включением при кристаллизации из переохлажденного состояния молекул нитрозосоединения в структуру смектоподобных слоев, образованных центральными цианобифенильными фрагментами и характеризующихся плотной упаковкой молекулярных фрагментов. При этом лишь часть молекул 2-метил-2-нитропропана, располагающих-

ся в области подвижных акильных заместителей, может образовать продукт реакции ДТБН радикал. Таким образом, изученная в работе реакция образования нитроксильных радикалов при фотолизе гостевых молекул нитрозоалкана чувствительна к молекулярной организации и динамическим свойствам мезогенной матрицы и может быть использована для характеристики структурно-фазовых переходов в мезогенных системах при низких температурах.

Проведенное исследование показало, что жидкокристаллические и твердые фазы мезогенных цианобифенилов могут являться средой для эффективного протекания химических процессов с участием радикалов и других активных частиц, включающих диффузионные стадии. Это позволило поставить вопрос о взаимодействии атомов металла с мезогенными цианобифенилами в низкотемпературных соконденсатах и о возможности формирования в такой наноструктурированной матрице гибридных металл-мезогенных наносистем. В настоящей работе включение атомов металлов в жидкокристаллическую систему, а также формирование на их основе гибридных металл-мезогенных наноструктур изучили на примере систем “серебро (медь) – мезогенный цианобифенил”. Выбор металлов 11 группы обусловлен возможностью их резистивного испарения и хорошей изученностью спектров атомов, малых кластеров и наночастиц серебра и меди в инертных матрицах [45–46].

Образцы пленочных соконденсатов Ag–СВ были охарактеризованы методами политермической ИК-, УФ-видимой и ЭПР-спектроскопии в температурном интервале 80–350 К, а также просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре. Наблюдаемые спектральные особенности были проанализированы на основании модельных квантово-химических расчетов равновесных структур и теоретических спектров с использованием программных комплексов GAMESS и ALCHEMY. В результате спектроскопического исследования пленочных соконденсатов с соотношением компонентов 1:1–1:100 при 90 К, а также образцов Ag–СВ-декан обнаружены низкотемпературные метастабильные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов серебра и  $\pi$ -электронной системы молекул цианобифенила. В ИК-спектрах соконденсатов Ag–5СВ в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с пленкой чистого лиганда 5СВ ( $2230\text{см}^{-1}$ ) зарегистрированы две новые полосы при  $2080$  и  $2030\text{см}^{-1}$  [26], сдвиг полос CN-группы в комплексе, таким образом, составлял –  $150$  и –  $200\text{см}^{-1}$  по отношению к спектру 5СВ. Наблюдаемое понижение частоты валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи свидетельствует об образовании  $\pi$ -комплекса серебра и цианобифенила. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т.е. понижению частоты колебаний соответствующей связи. Сдвиг на  $100$  –  $200\text{см}^{-1}$  в сторону более низких частот наблюдали для образования  $\pi$ -комплексов ряда переходных металлов с непредельными молекулами [48, 49]. В соконденсатах Ag/5СВ и Ag/5СВ/ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  обнаружена также новая полоса в области

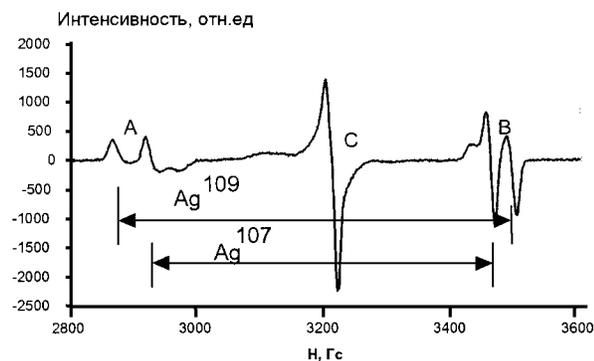


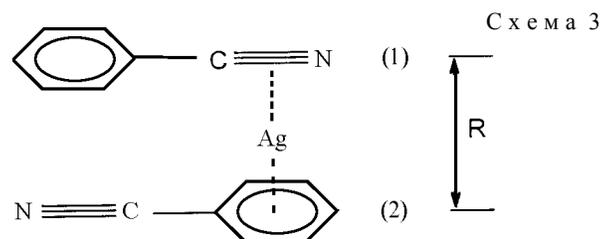
Рис. 7. Спектр ЭПР пленочного соконденсата Ag/5CB (1/10) при 90 К

650–660  $\text{см}^{-1}$ , которая была отнесена к колебаниям металл-лиганд в  $\pi$ -комплексе Ag–5CB. Аналогичные результаты были получены и для соконденсатов серебра с 8CB и 8OCB. Интенсивность полос в ИК-спектрах, относящихся к  $\pi$ -комплексу, менялась одинаково при изменении температуры соконденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу. Комплекс Ag–CB стабилен при низких температурах и разлагался при разогреве до 200–300 К с образованием исходного CB и кластеров серебра. ИК-спектр соконденсата Ag/CB при комнатной температуре аналогичен спектру пленки молекулярного конденсата индивидуального CB. Полученные результаты согласуются с малой термической стабильностью комплексов нульвалентных металлов с непределными соединениями [49].

Образование в исследуемой системе  $\pi$ -комплексов было подтверждено результатами квантовохимических расчетов, выполненных для 4-пентил-4'-цианобифенила и ее центрального цианофенильного фрагмента PhCN [50]. Расчеты проводили методом многоконfigurационного самосогласованного поля и ограниченным методом Хартри–Фока для открытых оболочек. Для всех тяжелых атомов использовали приближение эффективного остоного псевдопотенциала в вариантах Стивенса–Баша–Крауса и Христиансена. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний частиц  $(\text{PhCN})\text{Ag}$ ,  $(\text{PhCN})\text{Ag}^+$ ,  $(\text{PhCN})\text{Ag}_2$  показали, что глобальный минимум для этих систем соответствует комплексам  $\sigma$ -типа с линейным расположением фрагмента C–N...Ag. Сдвиги частот валентных колебаний CN по отношению к частоте валентного колебания связи CN в молекуле лиганда для равновесных расстояний N...Ag (в А): 2,81; 2,24; 2,46 составили +9, –7 и +20  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Следовательно, такие конфигурации не соответствуют структурам, существующим в пленках Ag/5CB, так как экспериментально обнаруженные сдвиги валентных колебаний CN составляют –150, –200  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно рентгеновским исследованиям, молекулы цианобифенила в твердых фазах расположены по принципу “голова–к–хвосту”. На этом основании была предложена сэндвичевая структура для комплекса серебра с цианобифенилом, центральная часть комплекса, где  $R$  – межлигандное расстояние, изображена на схеме 3.

Предложенная структура включает антипараллельное расположение двух молекул лиганда, атом серебра находит-



ся между CN фрагментом лиганда (1) и от центра бензольного кольца второго лиганда (2). Две цианогруппы в предложенной структуре неэквивалентны, что дает возможность им проявляться в ИК-спектре в виде двух полос, принадлежащих одному и тому же комплексу. Расчеты методом многоконfigurационного самосогласованного поля привели к двум возможным электронным конфигурациям комплекса  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}$  и  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}^+$  в основном состоянии [50]. При больших значениях  $R$  ( $R > 4,7$  Å) нейтральные атомы серебра заполняют полости между лигандами. При  $R < 4,7$  Å доминирует конфигурация с переносом заряда  $(\text{PhCN})_2\text{Ag}^+$ . Для межлигандного расстояния  $R = 4,4$  Å (конфигурация комплекса с переносом заряда) рассчитанные сдвиги колебательной частоты CN-связи в комплексе  $(\text{PhN})_2\text{Ag}$  по сравнению с частотой колебаний связи CN в молекуле PhCN (2501  $\text{см}^{-1}$ ) составили:  $\Delta\nu = -150$  и  $-175$   $\text{см}^{-1}$ , что хорошо соответствуют экспериментально наблюдаемым величинам –150 и –200  $\text{см}^{-1}$  в пленках Ag/5CB при 90 К [51].

Эволюцию металлсодержащих атомно-молекулярных систем на основе соконденсатов серебра и мезогенных цианофенилов 5CB и 5Py исследовали в температурном интервале 80–300 К методами ЭПР и оптической спектроскопии [51–53]. Во всех системах в спектрах ЭПР пленочных соконденсатов при 80 К наблюдали сигналы с хорошо разрешенными сверхтонкими (СТВ) расщеплениями на атомах металла (рис. 8). Это свидетельствует об образовании комплексов атомов серебра с мезогенными лигандами в условиях низкотемпературной соконденсации. Параметры дублетных сигналов в соконденсатах серебра с 5CB и 5Py, полученные путем моделирования спектров, приведены в табл. 3 и характерны для образования  $\pi$ -комплексов атомов  $\text{Ag}^{107}$  ( $J = 1/2$ ) и  $\text{Ag}^{109}$  ( $J = 1/2$ ). Сравнение полученных величин констант СТВ для комплексов с величинами констант СТВ для изолированных атомов  $A(\text{Ag}^{107}) = 611$  Гс и  $A(\text{Ag}^{109}) = 705,4$  Гс [54] позволяет оценить плотность неспаренного электрона на s-орбитали металла:  $\rho_s = 0,89$  (Ag/5CB) и 0,79 (Ag/5Py). Видно, что величины ( $\rho_s$ ) в обеих системах заметно меньше единицы, что указывает на частичный перенос электрона и с атома металла на лиганды. Степень переноса электрона с металла на лиганд в случае комплекса Ag/5CB ниже, чем в комплексе Ag/5Py, что указывает на более сильное связывание в комплексах Ag/5Py. В обоих случаях не наблюдали разрешенного СТВ на атоме азота нитрильной группы лиганда. Учитывая гауссову форму сигнала ЭПР комплекса и его ширину (18 Гс), можно предположить наличие СТВ с расщеплением на атоме азота не более 5 Гс.

Центральный сигнал “С” в области, характерной для g-фактора свободного электрона (рис. 8) обусловлен поглощением от совокупности кластеров серебра, стабилизированных в матрице 5СВ. Подобные сигналы наблюдали для концентрированных образцов соконденсатов серебра с инертными газами и углеводородами [55]. Их относят к сигналам спинового резонанса электронов проводимости в нанокластерах металлов. Центральный сигнал представляет собой наложение нескольких изотропных линий лорентцевой формы. Сдвиг наблюдаемого g-фактора для каждого из сигналов относительно g-фактора свободного электрона и его ширина определяются размером кластера металла [56]. Средний размер кластеров серебра для соконденсата с соотношением Ag/5СВ = 1:10 при 90 К, оцененный из экспериментального спектра образца, составляет несколько десятков атомов (1–2 нм). При повышении температуры в интервале 80–150 К относительная интенсивность дублет-

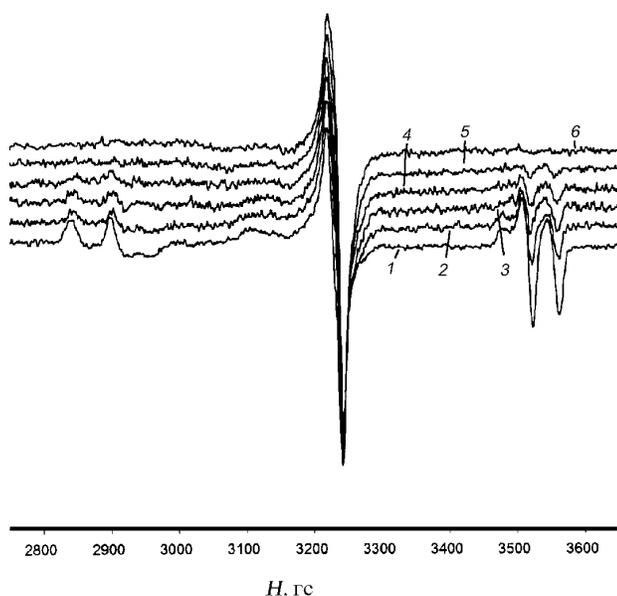


Рис. 8. Спектры ЭПР соконденсата Ag/5СВ (1/10) при температуре, К: 1 – 90, 2 – 100, 3 – 110, 4 – 115, 5 – 120, 6 – 140

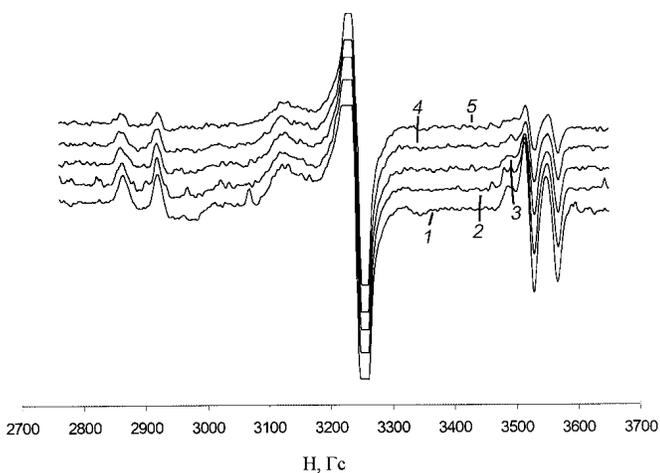


Рис. 9. Спектры ЭПР соконденсата Ag/5СВ (1/10) при 90 К; УФ-облучение в течение отрезков времени (мин): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25

ных компонент спектра падает, а центральной компоненты растет, что свидетельствует о термическом разложении комплекса и росте в системе нанокластеров серебра. На рис. 9 приведены спектры ЭПР пленочного соконденсата Ag/5СВ (1:10) в процессе разогрева образца в температурном интервале 80–300 К.

Показана также возможность фотоиндуцированного формирования нанокластеров серебра при 80–90 К при УФ-облучении низкотемпературных образцов. При временах фотолиза 5–30 мин наблюдали синхронное уменьшение интенсивности сигналов, принадлежащих комплексу, и рост сигнала, отнесенного к совокупности малых кластеров серебра, образующихся и стабилизирующихся в матрице цианобифенила. На рис. 9 приведены спектры ЭПР пленочного соконденсата Ag/5СВ (1:10) для различных времен УФ-облучения образца, свидетельствующие о фотоиндуцированном росте нанокластеров серебра в системе при низких температурах. Каждый последующий спектр был зарегистрирован через дополнительные 5 мин облучения.

При нагреве образцов выше 200К интенсивность центральной линии также быстро уменьшается, и возникает очень широкое фоновое поглощение, которое может быть отнесено к возникновению более крупных наночастиц серебра и их агрегатов.

Таким образом, совокупность процессов, происходящих в низкотемпературных соконденсатах серебра и меди с мезогенными цианофенилами, можно представить следующей схемой:



Процесс (1) соответствует термическому разложению комплекса с одновременной агрегацией образующихся атомов металла. Температурные интервалы протекания этого процесса для исследуемых систем составляют 100–120 К для Ag/5СВ; 110–130К для Ag/5Рu и 130–160 К для Cu/5СВ. Из приведенных данных видно, что термическая стабильность комплексов возрастает при смене лиганда 4-пентил-4'-цианобифенила на 4-пентил-4'-цианофенилпиридин и при смене металла с серебра на медь. Наблюдаемое при нагреве образцов увеличение интенсивности центральной компоненты спектра в процессе распада комплексов серебра и меди свидетельствует об агрегации атомов серебра и меди, высвобождающихся при распаде комплекса и образовании наноразмерных кластеров металлов. Отсутствие в спектрах ЭПР сигналов малых (3–7 атомов) кластеров металлов, имеющих известные спектры [57, 58], и лорентцева форма линии синглетного сигнала [59, 60] свидетельствуют о том, что в результате распада комплексов образуются относительно крупные нанокластеры металла (1–2 нм). Такое поведение системы является, по-видимому, следствием особой супрамолекулярной организации матрицы мезогенных цианофенилов. Наличие в молекулярной структуре лиганда “жесткого” цианофенильного остова и более подвижных углеводородных цепей алкильных заместителей приводит к формированию в соконденсатах ди-

мерных структур лиганда, способных стабилизировать атомы металла с образованием метастабильных комплексов. Распад комплекса при повышении температуры приводит к выделению атомов металла в области, образованные углеводородными заместителями, где и происходит быстрая агрегация атомов металла. Стабилизация образующихся нанокластеров (1–2 нм) возможна за счет их низкой диффузионной подвижности. Нагревание соконденсата до температуры выше 200 К, соответствующих размягчению матрицы цианофенилов, приводит к размораживанию трансляционной подвижности молекул лиганда и дальнейшему срастанию нанокластеров металла с образованием более крупных агрегатов, не регистрируемых методом ЭПР.

В оптических спектрах соконденсатов серебро–5СВ при 90 К [53, 64] выявлена структурированная полоса поглощения с максимумом при 360 нм, соответствующая бледно-желтой окраске пленок соконденсата. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса предложенной структуры показывает наличие в этой области нескольких интенсивных переходов переноса заряда типа металл–лиганд и лиганд–лиганд [61]. Следует отметить, что при 390–400 нм могут поглощать также малые кластеры серебра. Структурированная полоса исчезает при разогреве пленки соконденсата до 200–300 К [64]. Таким образом, нагрев образца до комнатной температуры приводит к термической деградации комплекса и агрегации высвобождающихся атомов серебра. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 440 нм обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра [62, 63], образующихся в результате агрегации серебра при разложении комплекса. В УФ-спектрах при этом возрастает поглощение плазмонного резонанса в длинноволновой области, что может соответствовать как укрупнению частиц серебра вследствие дальнейшей агрегации, так и образованию несферических, анизотропных частиц металла [62] в ориентационно упорядоченной матрице.

Таким образом, образец, полученный низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианофенила и разогретый до комнатных температур, представляет собой нанокompозитный материал, состоящий из наночастиц серебра, стабилизированных в матрице цианофенила. Нематические свойства материала сохраняются. Термограммы полученных образцов и индивидуального 5СВ идентичны. Текстуры соответствуют нематической фазе. Низкотемпературная послойная соконденсация паров серебра, 5СВ и пара-ксилиленового мономера и последующий нагрев пленочного образца приводят к капсулированию металл-мезогенной системы в полимерную пленку [53, 64]. При исследовании методом электронной микроскопии пленочных образцов, полученных при капсулировании серебрясодержащего образца 4-пентил-4'-цианофенила в поли-пара-ксилилен в условиях вакуумной соконденсации реагентов, было обнаружено два вида металлических частиц, стабилизированных в мезогенной матрице при комнатной температуре [64]. Это глобулярные частицы серебра

диаметром 15–30 нм и анизотропные стержнеобразные частицы длиной более 200 нм. В УФ-видимом спектре образцов пленок Ag и 5СВ в поли-пара-ксилилене при комнатной температуре проявляется широкая полоса поглощения при 440–600 нм. Увеличение отношения металл–лиганд в образце и быстрый разогрев образца сразу до 300 К, сопровождающийся переводом образца в нематическую мезофазу приводит к преимущественному росту стержнеобразных частиц серебра.

Таким образом, в металл-содержащих пленках мезогенных цианофенилов, полученных методом низкотемпературной конденсации паров компонентов в режиме молекулярных пучков при низких температурах, образуются метастабильные  $\pi$ -комплексы атомов металла с молекулярными димерами цианофенила. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов и агрегация атомов металла анизотропной жидкокристаллической матрице с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц серебра. Термическая и фотоиндуцированная деградация комплексов в температурном интервале 90–200 К приводит к образованию наноразмерных кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Проведение процесса в жидкокристаллической мезофазе приводит к формированию анизотропных металл-мезогенных наноструктур, включающих стержнеобразные агрегаты длиной более 200 нм, стабилизированных в матрице цианофенила. Такие системы могут быть перспективными для использования в катализе и обладать полезными электрооптическими свойствами.

Полученные данные позволяют рассматривать мезогенные цианофенилы как удобные матрицы для направленного проведения химических реакций при низких температурах. Использование мезогенной матрицы позволяет благодаря разнообразию и анизотропии межмолекулярных взаимодействий типа “молекула мезогена СВ – молекула мезогена СВ” и “молекула мезогена СВ – молекула реагента” получать при низких температурах различные по микроструктуре и локальному упорядочению молекул жидкокристаллические и твердые фазы. Это значительно расширяет возможность управления скоростью химических процессов путем направленного формирования структуры образца при низких температурах и позволяет осуществлять поиск новых перспективных материалов.

Автор благодарит профессора химического факультета МГУ Г.Б. Сергеева и профессора МГТУ им. Н.Э. Баумана В.А. Батюка за ценные советы и плодотворные обсуждения, профессора А.В. Немухина (лаборатория химической кибернетики химического факультета МГУ) за помощь в проведении квантово-химических расчетов и постоянный интерес к работе, научного сотрудника лаборатории химии низких температур Ю.Н. Морозова за проведение термографических исследований и участие в экспериментах по ЭПР-спектроскопии и канд. хим. наук А.Н. Прусова (лаборатория им. Белозерского, МГУ) за проведение электронно-микроскопических исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М., 1979.
2. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978.
3. Же де П. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М., 1982.
4. Гребенкин М.Ф. Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы, М., 1989.
5. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М., 1980.
6. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. // Усп. хим. 1989. **58**. С. 1971.
7. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.
8. Serrano J.L. Metallomesogens: synthesis, properties, and applications. Weinheim, 1996.
9. Gleiter H. // Acta Mater. **48**, 2000. P. 1.
10. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
11. Klabunde K.J. Free Atoms, Clusters and Nanoscale particles. San Diego, N.Y., Boston, Sydney, Tokyo, 1994.
12. Alivisatos A.P. // Science. 1996. **271**. P. 933.
13. Суздаев И.П., Суздаев П.И. // Усп. хим. 2001. **70**. С. 203.
14. Бучаченко А.Л. // Усп. хим. 1999. **68**. С. 99.
15. Сергеев Г.Б. // Химическая физика на пороге XXI века. М., 1996. С. 149.
16. Губин С.П. // Ж. Российского хим.общ. им. Д.И. Менделеева. 2001. **6**. С.23.
17. Ролдугин В.И. // Усп. хим. 2000. **69**. С. 899.
18. Sergeev G.B., Shabatina T.I. // Surface Science. 2002. **500**. P. 628.
19. Cloke F.G.N. // Chem. Soc. Rev. 1993. P. 17
20. Sergeev G.B., Shabatina T.I., Soloviev V.N., Zagorsky V.V. // Spectrochim. Acta. A. 2000. **56**. P. 2527.
21. Шабатина Т.И., Хасанова Т.В., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 149.
22. Stowell J.C. // J. Organ. Chem. 1971. **36**. P. 3055.
23. Кузнецов А.Н. // Метод спинового зонда (основы и применения). М., 1978.
24. Shabatina T.I., Khasanova T.V., Vovk E.V., Sergeev G.B. // Thin Solid Films. 1996. **284/285**. P. 573.
25. Вовк Е.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
26. Шабатина Т.И., Вовк Е.В., Хасанова Т.В., Андреев Г. Н., Богомолов А. Ю., Сергеев Г.Б. // Ж. структ. хим. 1998. **39**. С. 395.
27. Shabatina T.I., Vovk E.V., Khasanova T.V., Andreev G.N., Bogomolov A.Yu., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. **332**. P. 355.
28. Kedziora P., Jadzyn. // Liq. Cryst., 1990. **8**. P. 445.
29. Shabatina T.I., Vovk E.V., Kovalevskaya N.V., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. **349**. P. 255.
30. Itaya A., Imamura T., Hamaguchi M., Tsuboi Y., Miyasaka H., Asahi T., Masuhara H. // Thin Solid Films. 1997. **311**. P. 277.
31. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. // Pure Appl. Chem. 1965. **11**. P. 371.
32. Щельякин И.Г. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1999.
33. Everaars M.D., Marselis A.T.M., Sudholter E.J.R. // Langmuir. 1993. **9**. P. 1986.
34. Haferton J.Geue Th., Date R.W., Fawcett A.H., Stuppe J. // Thin Solid Films. 1998. **327**. P. 214.
35. Батюк В.А., Шабатина Т.И., Боронина Т.Н., Сергеев Г.Б. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Кинетика. Катализ. 1990. С. 1.
36. Shabatina T.I., Morosov Yu.N., Balyuk V.A., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. **191**. P. 277.
37. Батюк В.А., Шабатина Т.И., Морозов Ю.Н., Сергеев Г.Б. // Кинетика и катализ. 1989. **30**. 618.
38. Shabatina T.I., Sokolov E.I., Morosov Yu.N., Balyuk V.A., Sergeev G.B. // Mol. Materials. 1993. **3**. P. 189.
39. Shabatina T.I., Morosov Yu.N., Konstantinov A.I., Balyuk V.A., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. **248**. P. 103.
40. Френкель Я.И. // Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
41. Салихов К.М. // Теор. эксп. хим. 1977. **13**. С. 732.
42. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978.
43. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988.
44. Сергеев Г.Б., Батюк В.А., Леенсон И.А., Морозов Ю.Н. // Кинетика и катализ. 1978. **19**. С. 1429.
45. Mile B., Sillman Ph.D., Yacob A.R., Howard J.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. P. 653.
46. Van Zee R.J., Weltner W. // J. Chem. Phys. 1990. **92**. P. 6976.
47. Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Supramolecular Science. 1997. **4**. P. 509.
48. Storhoff B.N., Lewis H.C.J. // Coordination Chemistry Reviews. 1977. **23**. P. 1.
49. Алексанян В.Т., Локишин Б.В. // Строение молекул и химическая связь. ( Итоги науки и техники ). 1976. **5**. С.
50. Ozhegova N.V., Shabatina T.I., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1998. P. 218.
51. Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Materials Science and Engineering C. 1999. **8-9**. P. 53.
52. Shabatina T.I., Vovk E.V., Morosov Yu.N., Timoshenko V.A., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. **356**. P. 143.
53. Шабатина Т.И., Вовк Е.В., Тимошенко В.А., Морозов Ю.Н., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 314.
54. Howard J.A., Joly H.A., Mile B. // J. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 1275.
55. Andrews M.P., Ozin G.A. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 2922.
56. Benneuf, Monod P. // Phys. Rev. B. 1978. **18**. P. 2422.
57. Mile B., Howard J.A., Histed M., Morris H., Hampson C. // J. Faraday Discussion. 1991. **92**. P. 129.
58. Mile B., Sillman Ph.D., Stokes L., Yacob A.R. // Chem. Phys. Lett. 1996. **250**. P. 313.
59. Michlik J., Yamada H., Brown D.R., Kevan L. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 4213.
60. Mitrikas G., Deligiannakis Y., Trapalis C.C., Boukos N., Kordas G. // J. Sol-Gel Science and Technology. 1998. **13**. P. 503.
61. Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 283.
62. Kreibig U., Volmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1995.
63. Ерунов Б.Г. // Известия РАН. Сер. Химия. 2000. **49**. С. 1733.
64. Shabatina T.I., Timoshenko V.A., Vovk E.V., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. **198-200**. P. 911.

Поступила в редакцию 01.10.02