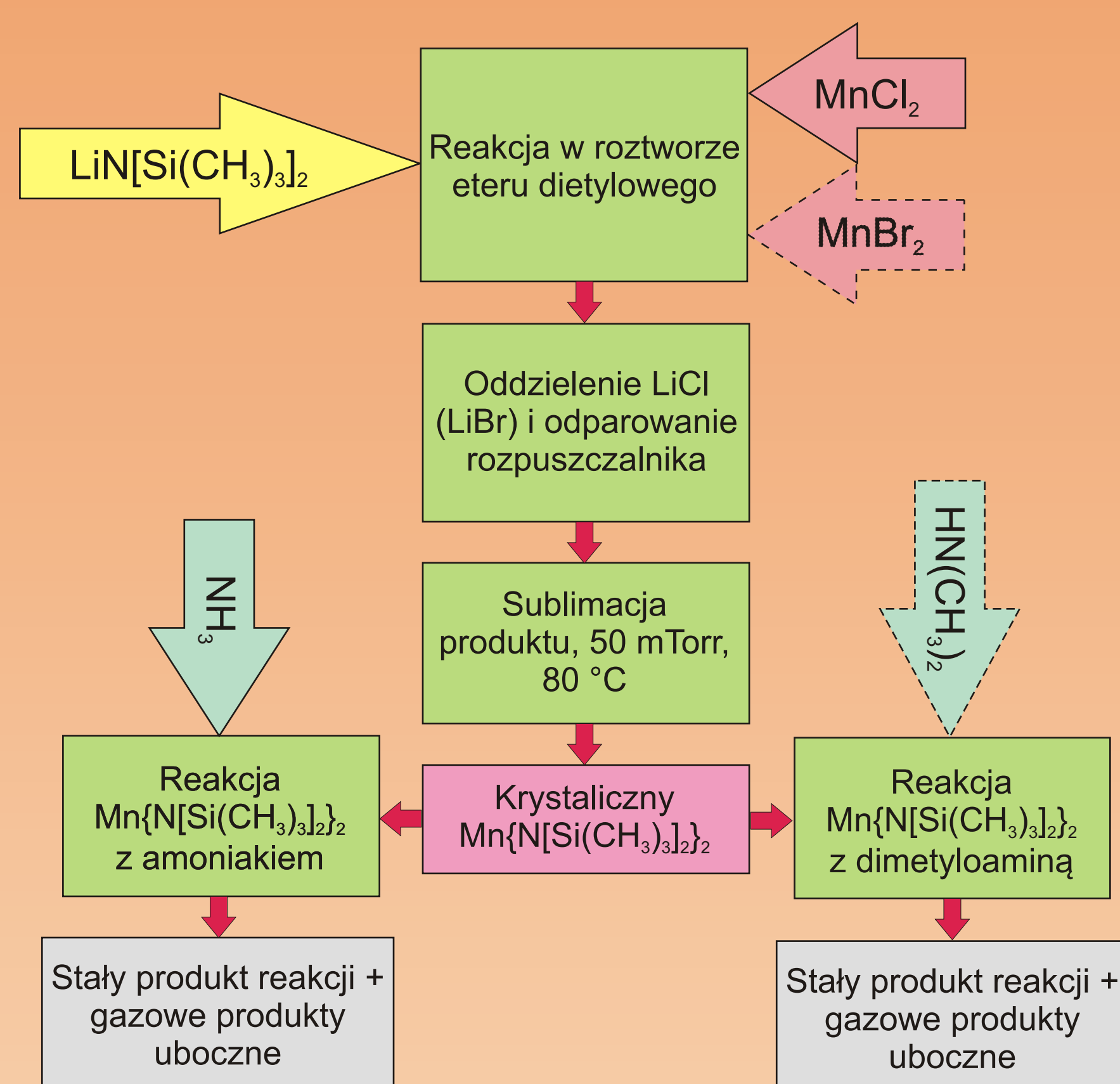


W pracy przedstawiono syntezę prekursora manganu – $Mn\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ oraz jego reakcje z amoniakiem NH_3 i dimetyloaminą $HN(CH_3)_2$. Związek ten oraz produkty takich reakcji mogą być beztlenowymi źródłami domieszkowania magnetycznym manganem materiałów półprzewodnikowych, w tym azotku galu GaN, otrzymywanego metodą anaerobową. Przebieg reakcji badano na tym etapie z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FT-IR.

Część eksperymentalna

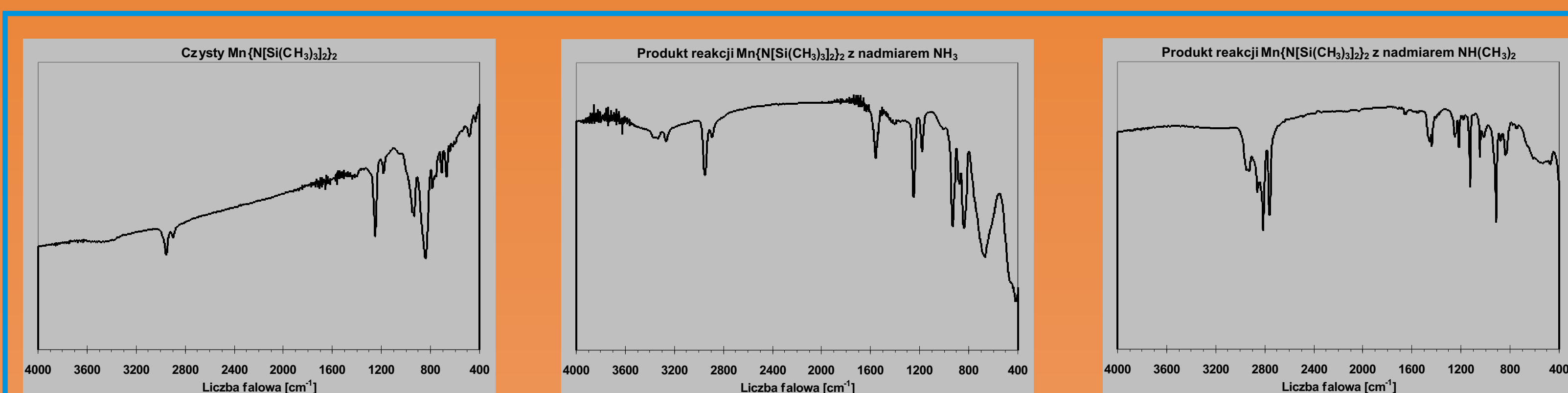
Syntezę prekursora manganowego przeprowadzono w oparciu o związek litu $LiN[Si(CH_3)_3]_2$, który w roztworze eteru dietylowego poddano reakcji podwójnej wymiany z chlorkiem $MnCl_2$ lub bromkiem $MnBr_2$. W przypadku reakcji z $MnBr_2$ po kilku godzinach mieszania w temperaturze pokojowej odparowano rozpuszczalnik i dodano osuszonego heksanu w celu wytrącenia nierozpuszczalnego $LiBr$. Reakcja z chlorkiem manganu nie wymagała dodatku heksanu – $LiCl$ wytrącił się podczas reakcji w roztworze eterowym. Z mieszanin odsączono halogenki litu i odparowano rozpuszczalniki pod próżnią. Otrzymane surowe produkty poddano sublimacji pod ciśnieniem ok. 50 mTorr w temperaturze 80 °C. W obydwu przypadkach produktem końcowym były kryształy $Mn\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2$ o lekko różowym zabarwieniu. Związek ten w ilości 1 mmol umieszczono w kolbie i skondensowano nad nim duży nadmiar ciekłego amoniaku (ok. -33 °C). Następnie całość mieszano 4 godziny pod chłodnicą zwrotną, utrzymując zawartość kolby w temperaturze wrzącego NH_3 . W ostatnim etapie odparowano amoniak, otrzymując stały produkt w formie ciemnego proszku. Reakcję z NH_3 przeprowadzono również ze stechiometryczną ilością amoniaku i czterokrotnym jego nadmiarem w odniesieniu do ilości związku manganu. Analogiczne procedury przeprowadzono, wykorzystując zamiast amoniaku dimetyloaminę.

Przebieg syntezy przedstawia poniższy schemat:

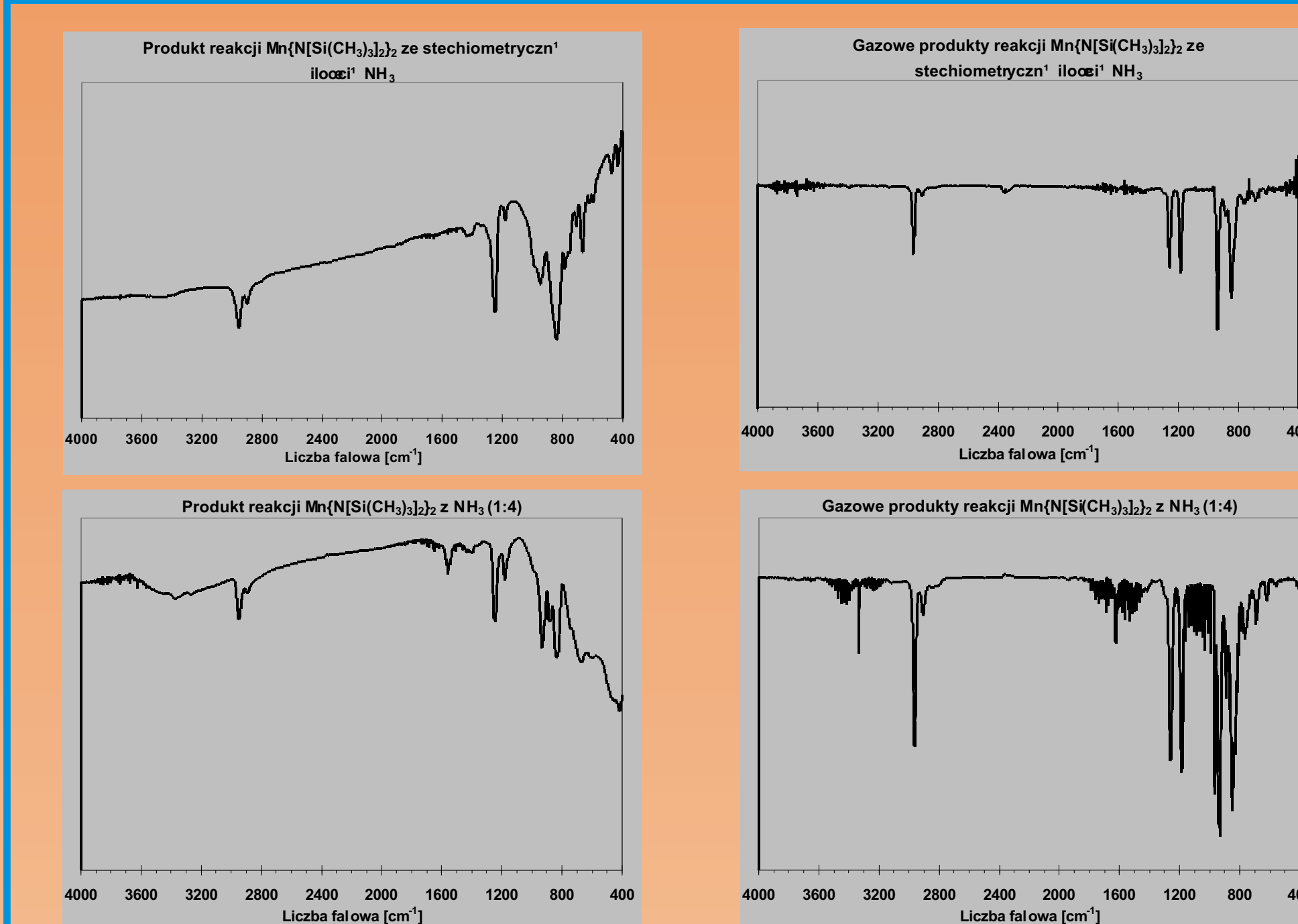


Otrzymane produkty reakcji transaminacji, stałe jak i gazowe, poddano analizie z wykorzystaniem na tym etapie spektroskopii w podczerwieni FT-IR. Planuje się wyodrębnić monokryształy niektórych produktów przejściowych, nowych związków chemicznych, oraz badania ich struktury krystalicznej.

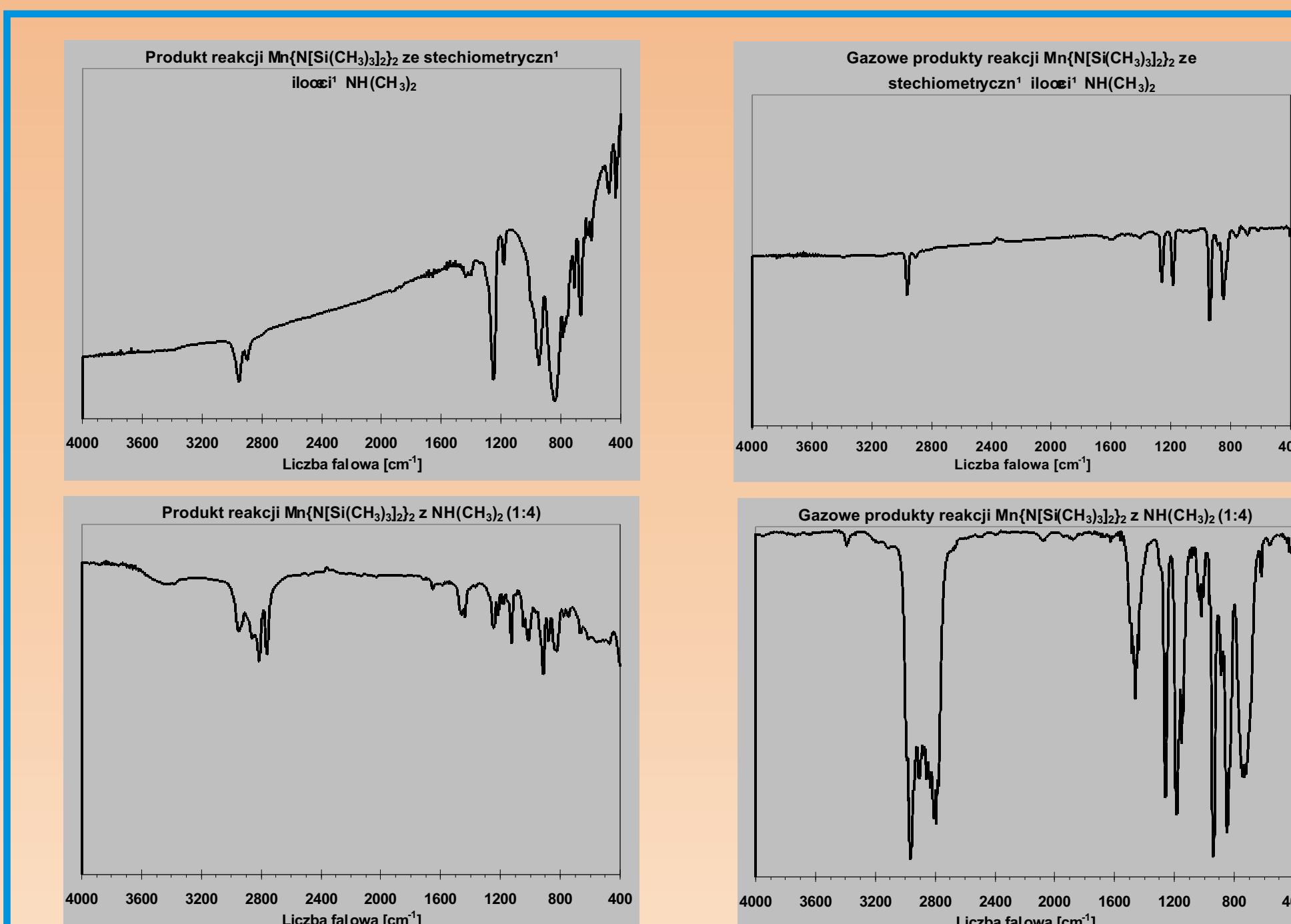
Wyniki badań



Widmo FT-IR prekursora manganu zawiera pasma absorpcyjne związane z grupami CH_3 (2900, 2960 cm^{-1}) oraz ich połączeniami z krzemem $Si-CH_3$ (1250, 930, 840 cm^{-1}). Po reakcji z nadmiarem amoniaku pojawia się podwójne pasmo rozciągające wiązania $N-H$ (3260, 3360 cm^{-1}) i pasmo przy 1560 cm^{-1} , które można przypisać połączeniom $Mn-NH_2$. Poniżej 500 cm^{-1} rozpoczyna się pasmo, odpowiadające prawdopodobnie wiązaniu $Mn-N$. Podobne pasmo pojawia się po reakcji z nadmiarem dimetyloaminy. W przypadku tej reakcji widać również pasma związane z zaadsorbowaną dimetyloaminą (zakres 2700-3000 cm^{-1} i 1460 cm^{-1}).



Widmo produktu po reakcji ze stechiometryczną ilością NH_3 jest podobne do widma wyjściowego prekursora. Produkty gazowe składają się z wyłącznie z heksametylodisalanu $HN[Si(CH_3)_3]_2$ – ubocznego produktu reakcji podwójnej wymiany. Użycie większej ilości amoniaku powoduje, że produkt reakcji jest bardzo podobny do materiału otrzymanego przy dużym nadmiarze NH_3 . W gazach poreakcyjnych oprócz $HN[Si(CH_3)_3]_2$ widać gazowy amoniak, o czym świadczą charakterystyczne dla tego związku pasma przy 3333, 1625 i 949 cm^{-1} .



Podobnie jak w przypadku reakcji z amoniakiem, widmo produktu reakcji ze stechiometryczną ilością dimetyloaminy jest niemal identyczne z widmem czystego prekursora. O tym, że zaszła reakcja świadczy jednak obecność heksametylodisalanu w gazowych produktach reakcji. Przeprowadzając reakcję prekursora Mn z dimetyloaminą w stosunku 1:4, otrzymano taki sam produkt jak w przypadku reakcji ze znacznym nadmiarem dimetyloaminy. Gazy poreakcyjne są mieszaniną $HN[Si(CH_3)_3]_2$ i $NH(CH_3)_2$.

Wnioski

Zastosowana metoda syntezy pozwala na otrzymanie beztlenowego, reaktywnego prekursora manganu. Reakcje prekursora z amoniakiem (transaminacja) skutkują powstaniem grup $Mn-NH/NH_2$. Świadczą o tym badania FT-IR – występowanie odpowiednich wiązań w stałych produktach reakcji oraz skład gazów poreakcyjnych, w których obecny jest produkt transaminacji prekursora – heksametylodisalan. Do efektywnej/skutecznej reakcji tego typu wymagany jest jednak odpowiedni nadmiar amoniaku. W przypadku reakcji ze stechiometryczną ilością NH_3 prawdopodobne jest tworzenie się mało lotnego adduktu, niewykrywalnego w fazie gazowej. Podobny mechanizm wykazują reakcje prekursora z dimetyloaminą.