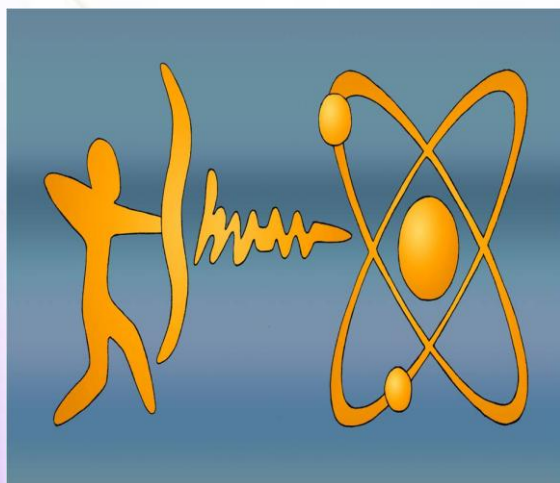


Реакции избыточных электронов с молекулами простых кетонов в низкотемпературных матрицах

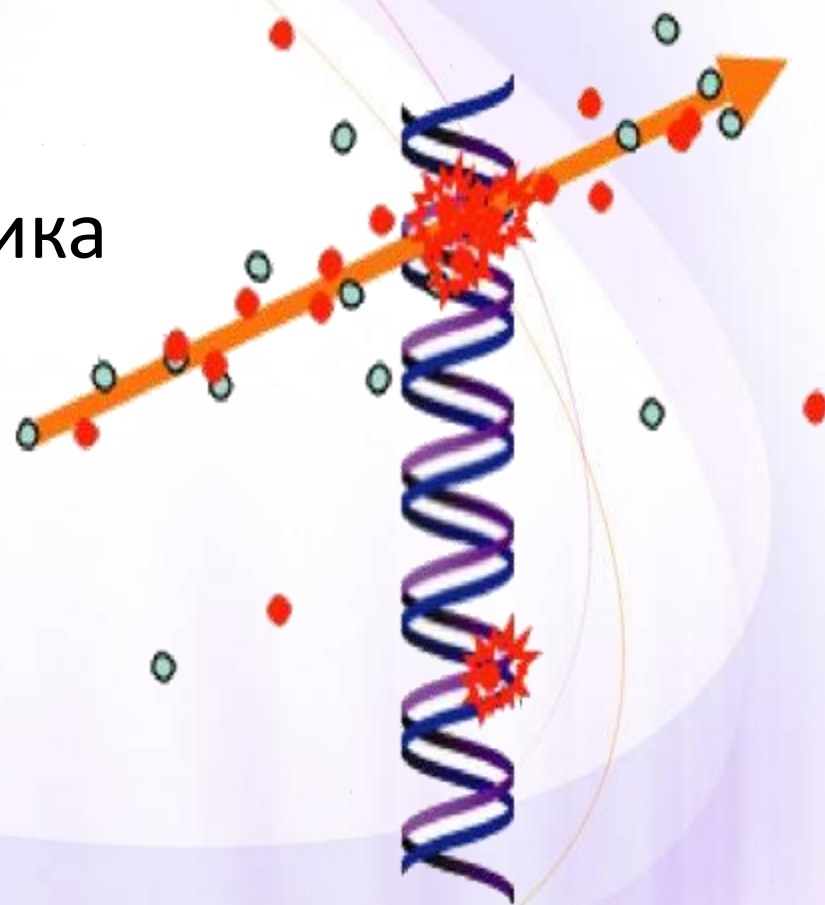
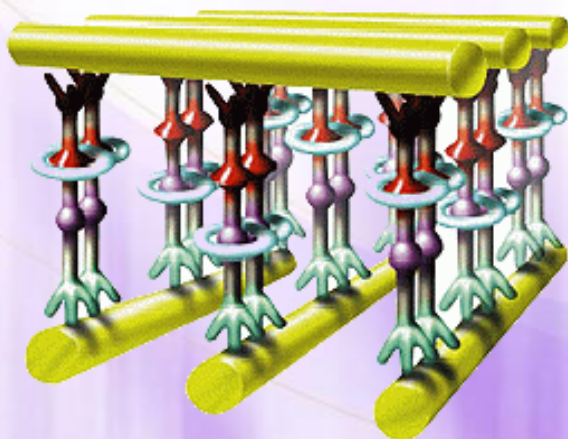


Саенко Елизавета Владимировна
аспирантка 3го года обучения

научный руководитель:
д.х.н., проф. В.И. Фельдман

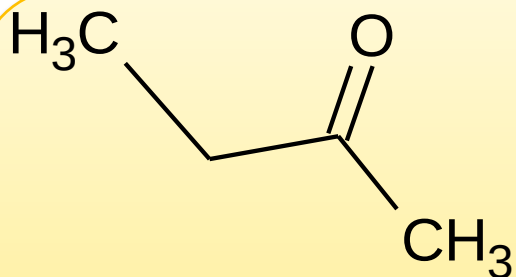
AP карбонильных соединений

- Радиационная химия
- Радиобиология
- Молекулярная электроника

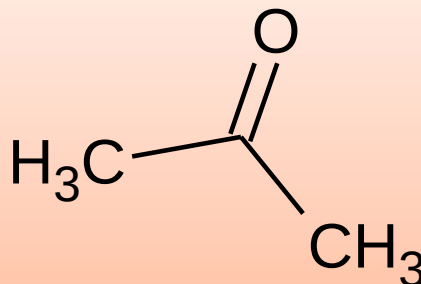


1. Saenko E.V., Takahashi K., Feldman V.I. EPR Evidence for a Physically Trapped Excess Electron in a Glassy **Ionic Liquid** // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 2896–2899. DOI: 10.1021/jz401292e
2. Saenko E.V., Laikov D.N., Feldman V.I. Reactions of excess electrons with "bridged" **amidoesters** in low-temperature matrices // Rad. Phys. Chem. 2013. V. 85. P. 147-151. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.12.003
3. Saenko E.V., Laikov D.N., Baranova I.A., Feldman V.I. Communication: Stabilization of radical anions with weakly bound electron in condensed media: A case study of **diacetonyl** radical anion. // J. Chem. Phys. 2011. V. 145. 101103 (1-4). DOI: 10.1063/1.3638690
4. 2013 Реакции избыточных электронов с молекулами **бифункциональных карбонильных соединений** в низкотемпературных стеклообразных матрицах Автор: Саенко Е.В. XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва
5. 2012 Reactions of excess electrons with **ketones**: the role of medium in stabilization of radical-anions Авторы: Саенко Е.В., Лайков Д.Н., Shiryayeva A.S., Баранова И.А., Фельдман В.И. Gordon Research Seminar: Radiation Driven Processes in Physics, Chemistry, Biology, and Industry, Andover, USA
6. 2011 Effect of medium and molecular structure on stabilization of **diketone** radical anions in low-temperature matrices Авторы: Саенко Е.В., Лайков Д.Н., Баранова И.А., Фельдман В.И. 27th Miller Conference on Radiation Chemistry, Tallberg, Sweden
7. 2011 Стабилизация анион-радикалов **алифатических дикетонов** в низкотемпературных матрицах Автор: Саенко Е.В. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011», Москва

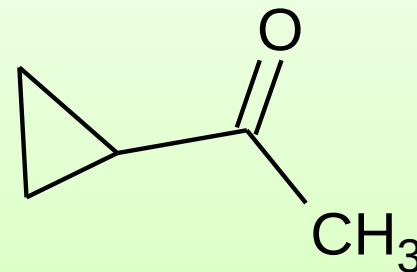
Объекты исследования



**метилэтилкетон
(МЭК)**



ацетон



**метил-
циклопропил-
кетон
(МЦПК)**



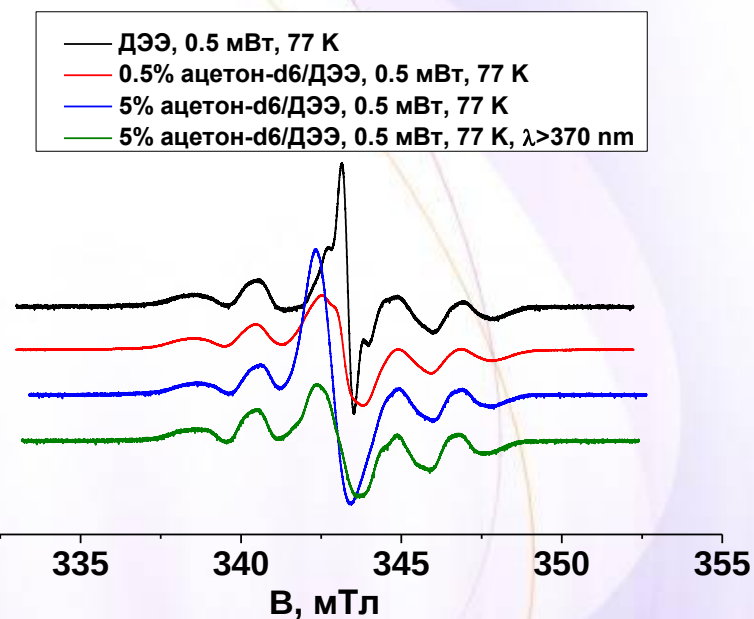
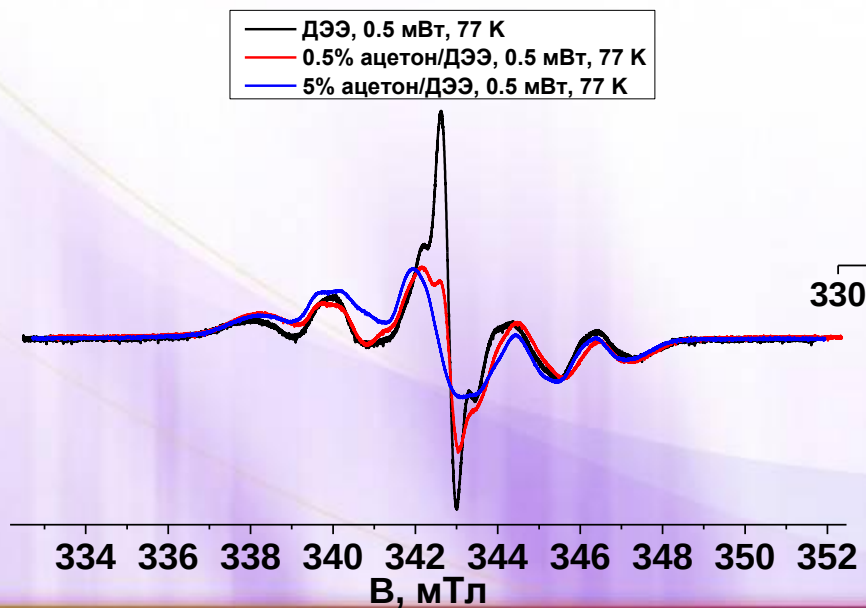
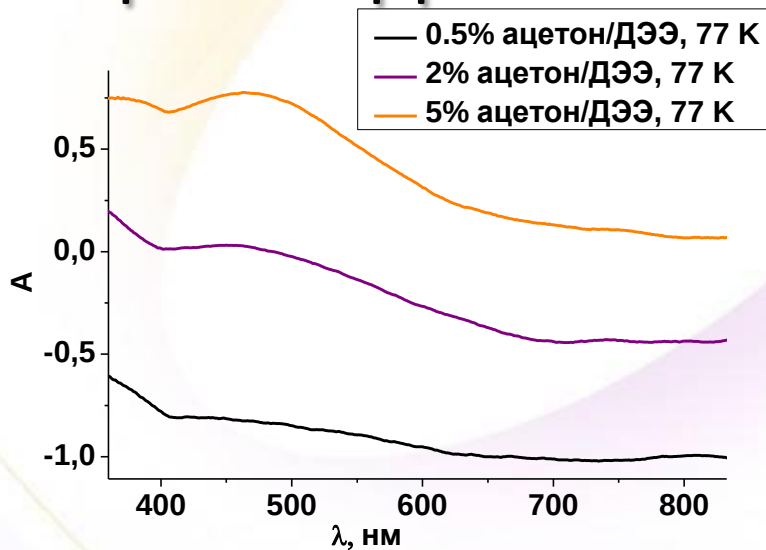
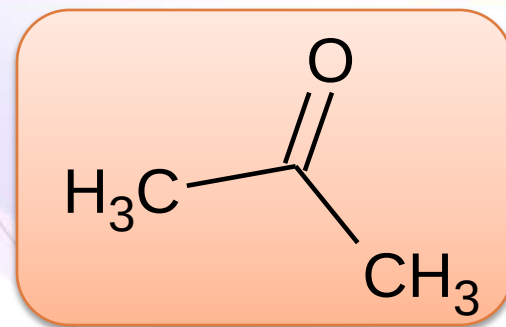
RH: аргон

метилциклогексан (МЦГ)

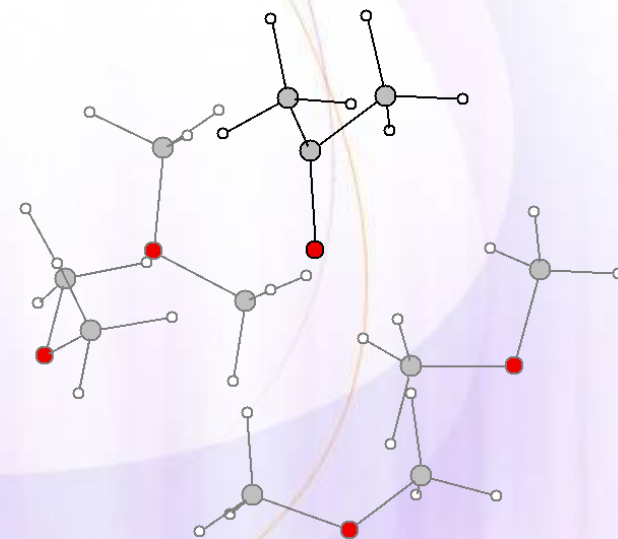
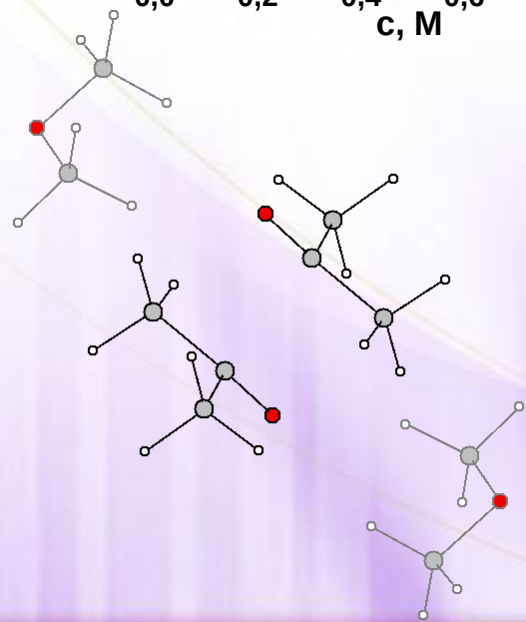
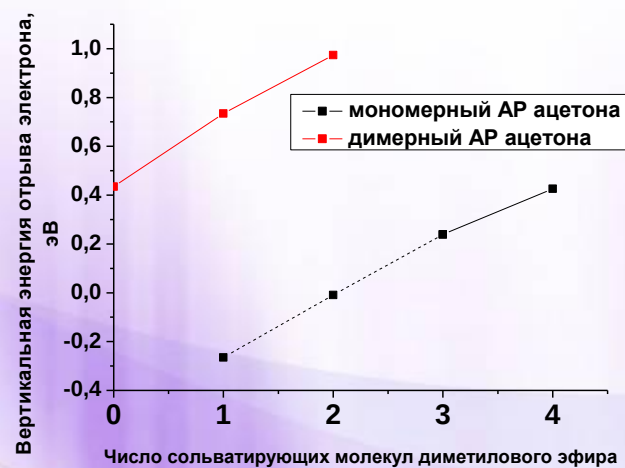
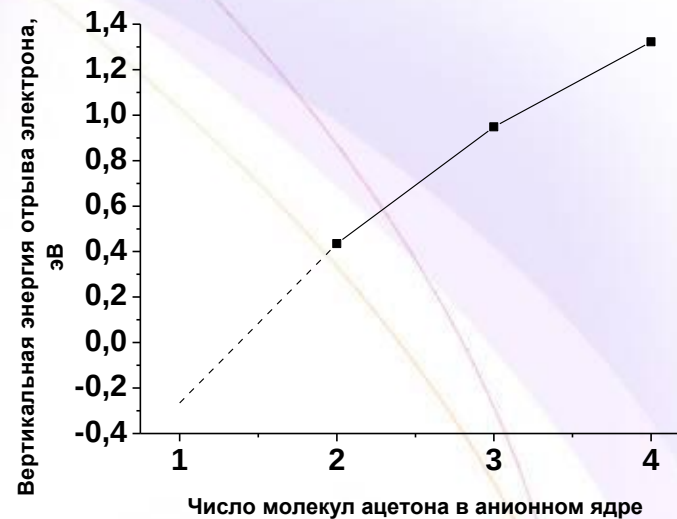
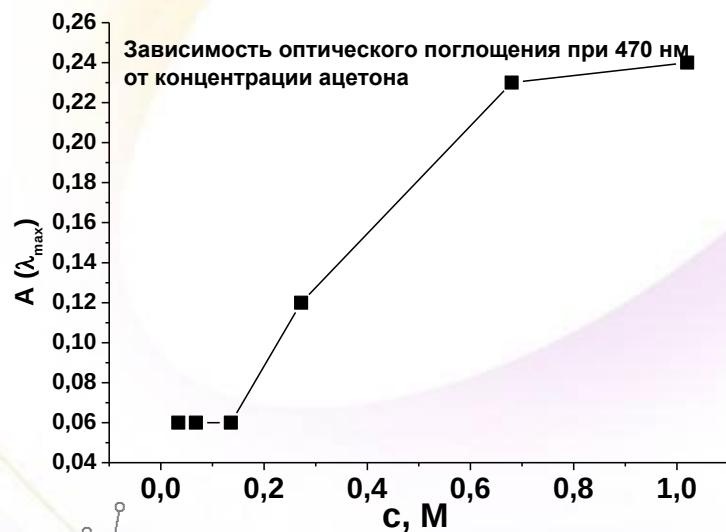
диэтиловый эфир (ДЭЭ)

этанол

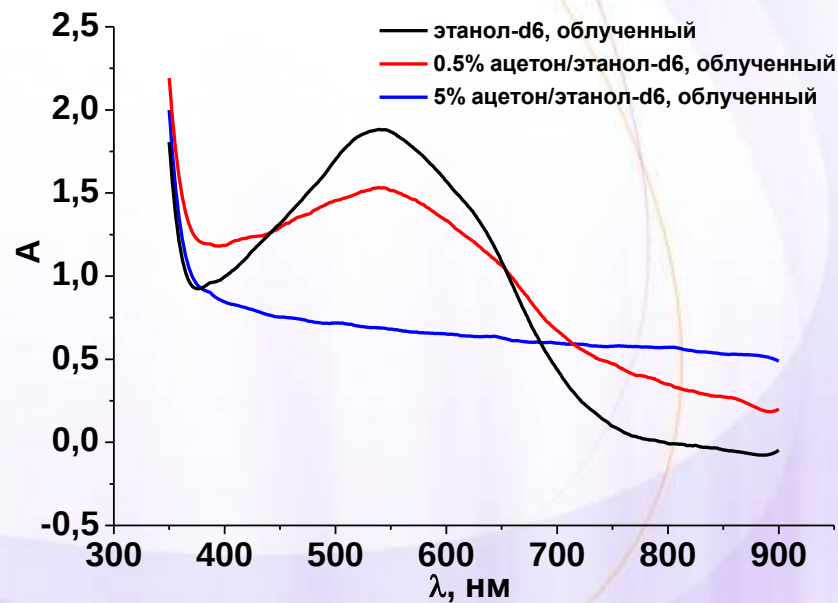
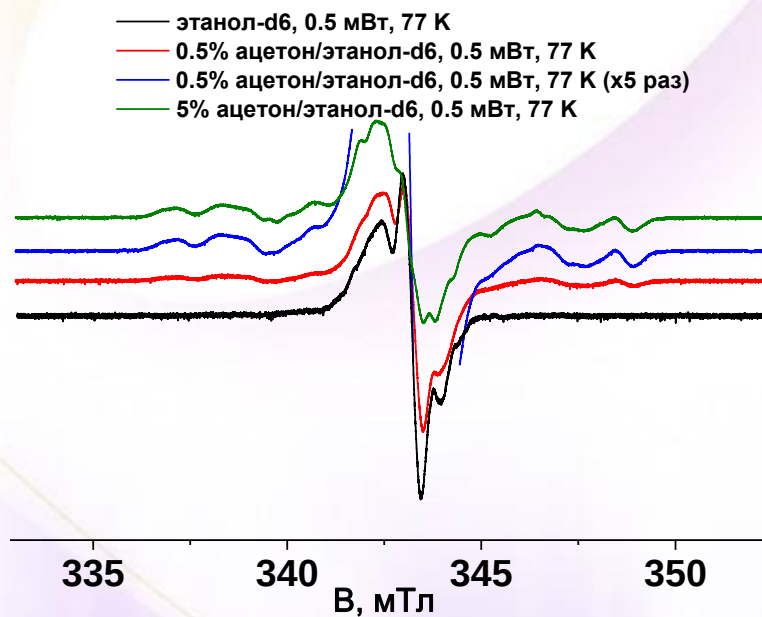
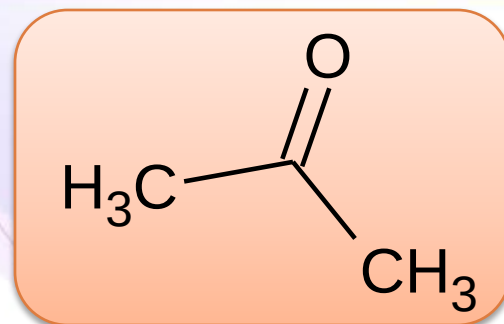
Ацетон в диэтиловом эфире



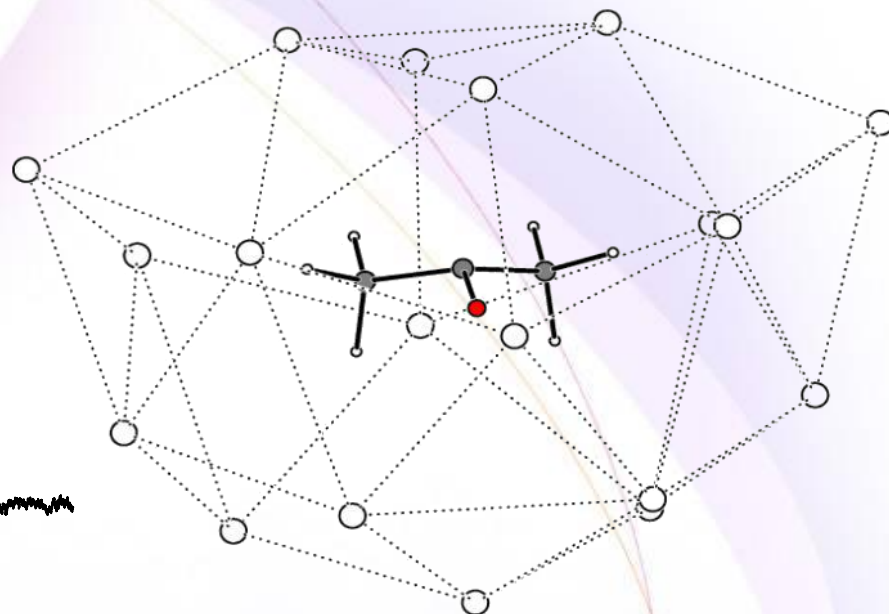
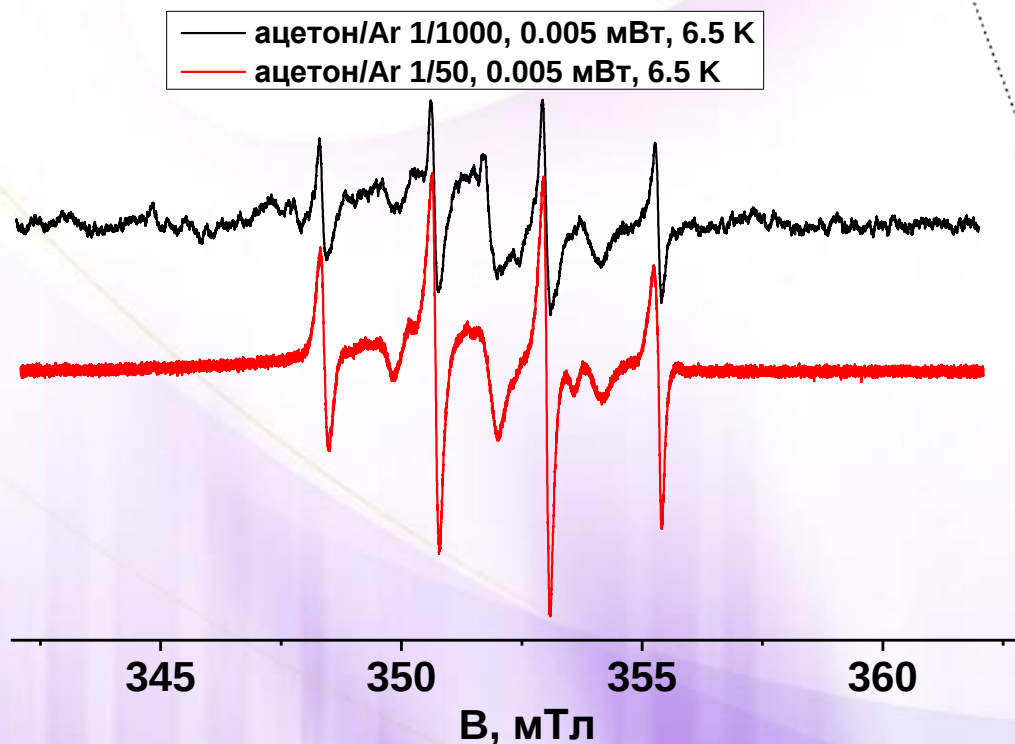
Расчеты



Ацетон в этаноле



Ацетон в аргоновой матрице

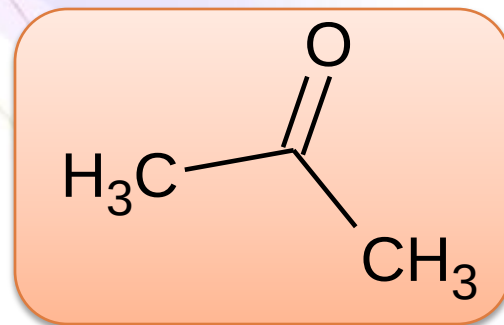


Оптимальная (MP2) геометрия кластера $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)^+\cdot \text{Ar}_{19}$

Расчетная величина вертикального потенциала ионизации существенно отрицательна (-0.58 эВ).

Реакции избыточных электронов с ацетоном

- В неполяризуемой матрице



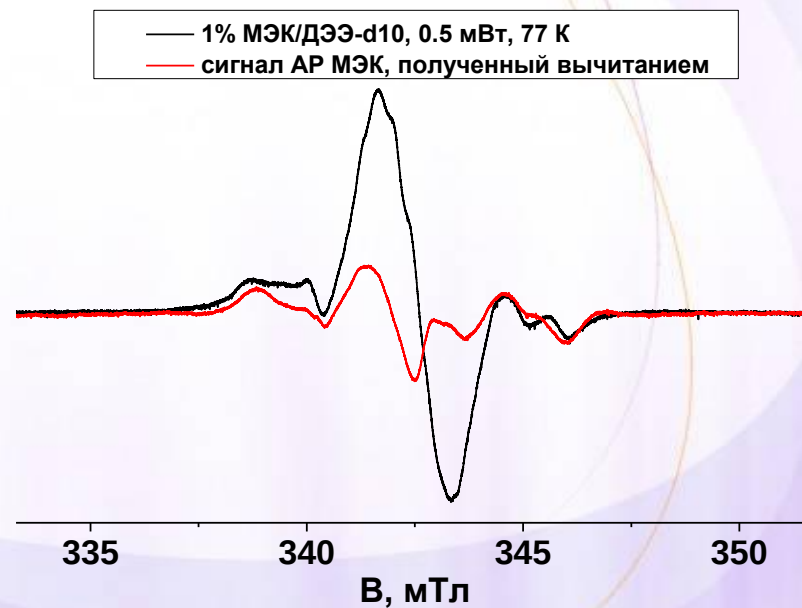
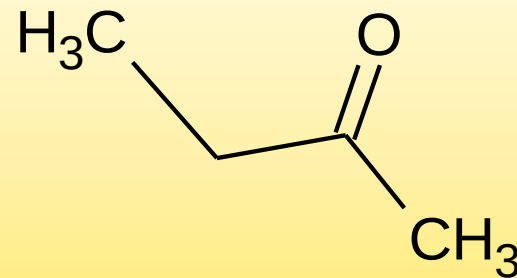
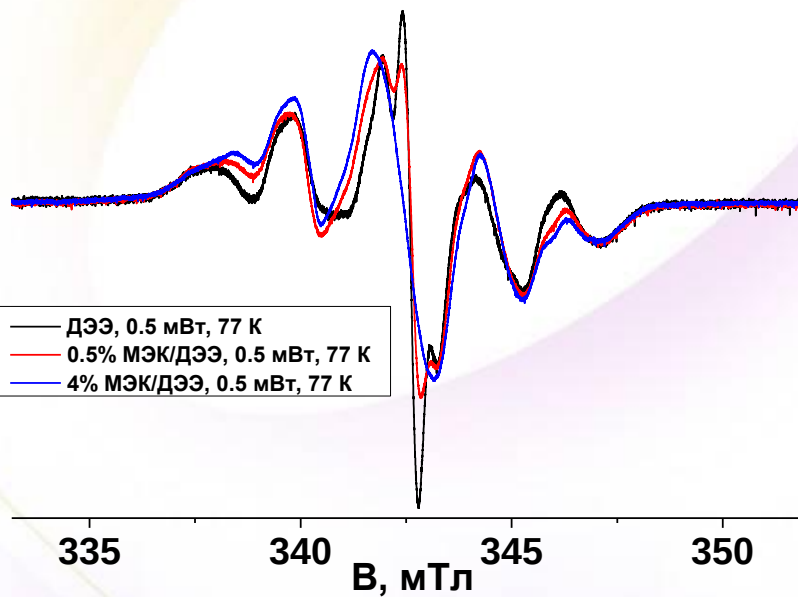
- В полярной матрице



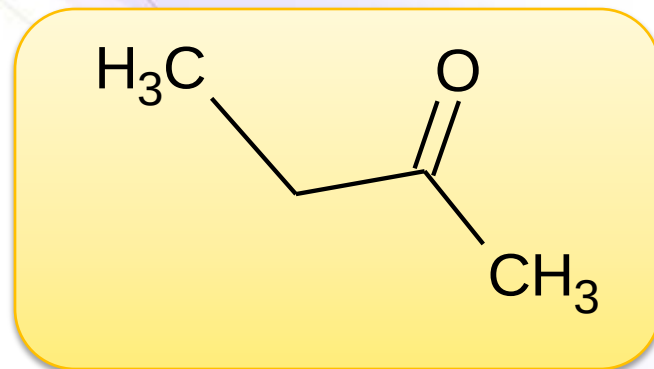
- В малополярной матрице



МЭК в ДЭЭ

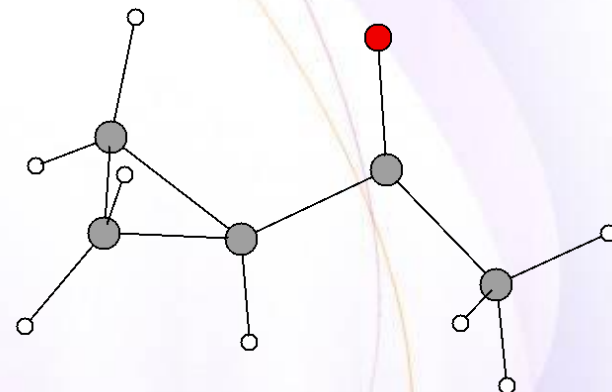
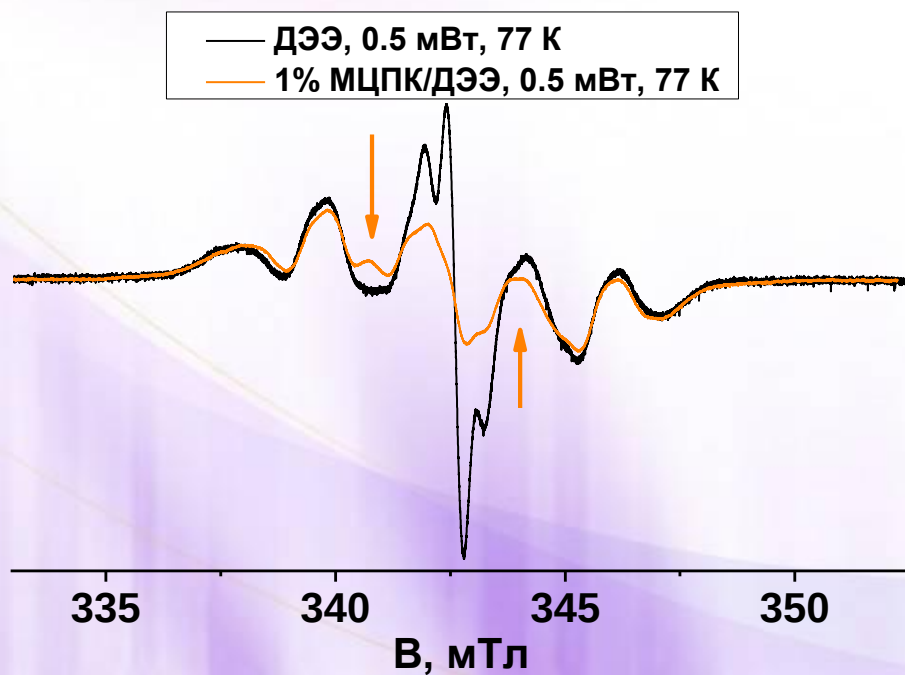
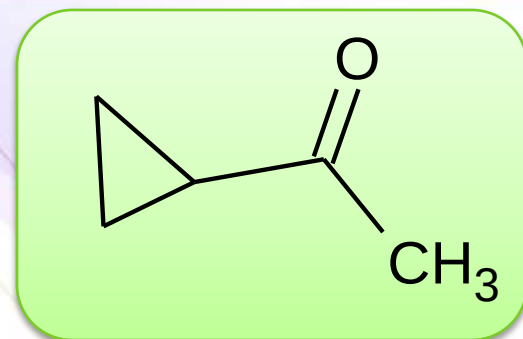
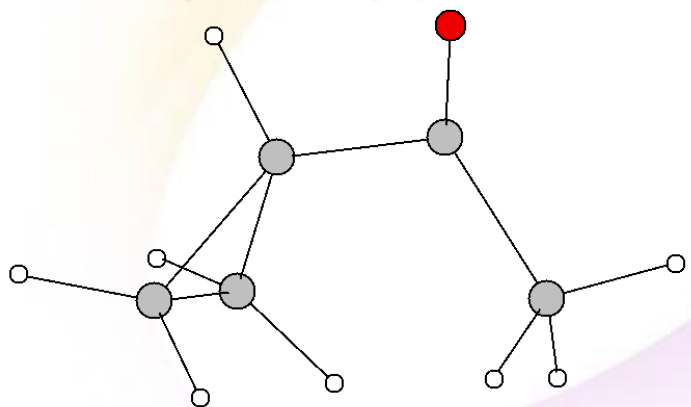


Реакции избыточных электронов с метилэтилкетоном



- В малополярной матрице:
 $\text{MEK} + e^- \rightarrow \text{MEK}^-$

МЦПК в диэтиловом эфире



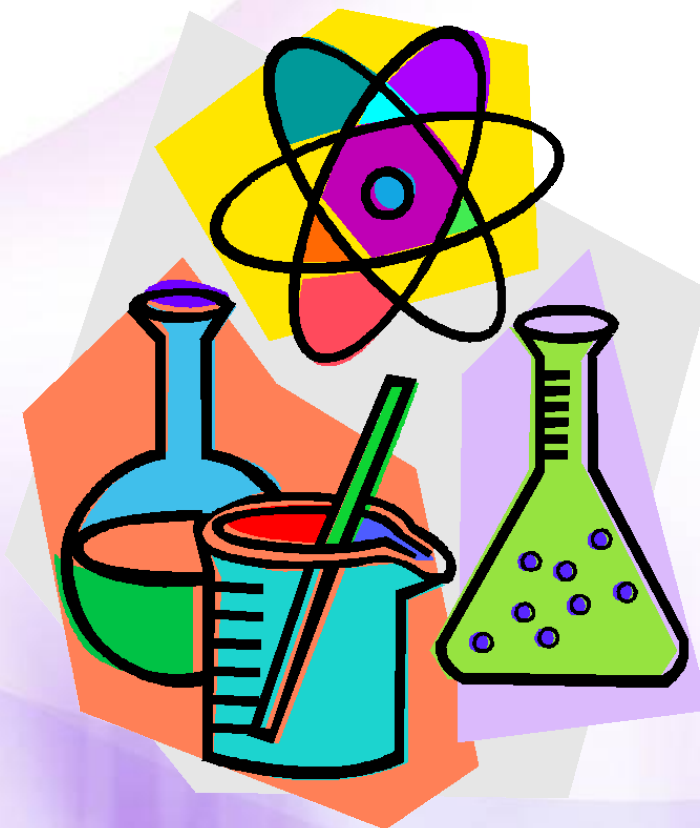
Выводы

- Анион-радикал ацетона не стабилизируется в малополяризуемом инертном окружении
- В полярных матрицах возможна стабилизация мономерного анион-радикала ацетона за счет сильной стабилизации окружением
- В малополярной матрице стабилизируется димерный анион-радикал ацетона
- Мономерный анион-радикал метилэтилкетона стабилизируется уже в малополярной матрице
- Анион-радикал метилциклопропилкетона стабилизируется в матрицах различной полярности, однако, вопрос о его строении остается открытым

Планы

- Завершение экспериментальных и теоретических исследований реакций избыточных электронов с молекулами простых кетонов
- Сопоставление каналов реакций избыточных электронов для различных сред
- Обобщение данных по реакциям избыточных электронов с карбонильными соединениями; формулировка критериев
- Подготовка диссертационной работы

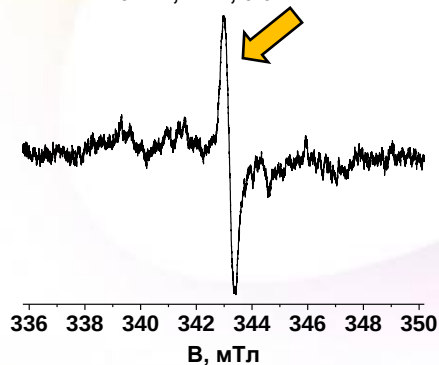
Спасибо за внимание!



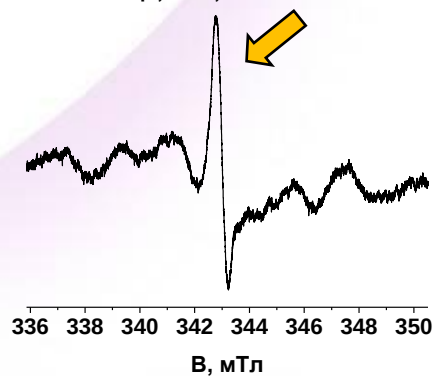


Стабилизированные электроны в матрицах

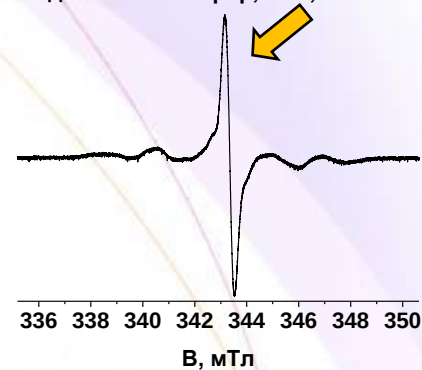
3-МП, 77 К, 0.01 мВт



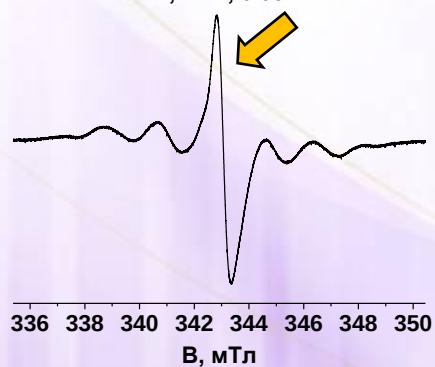
МЦГ, 77 К, 0.01 мВт



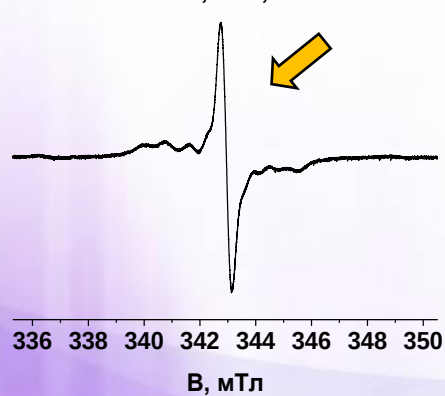
диэтиловый эфир, 77 К, 0.05 мВт



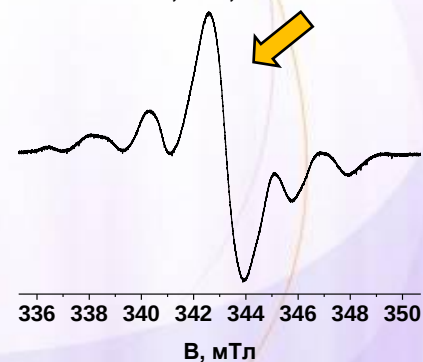
МТГФ, 77 К, 0.05 мВт



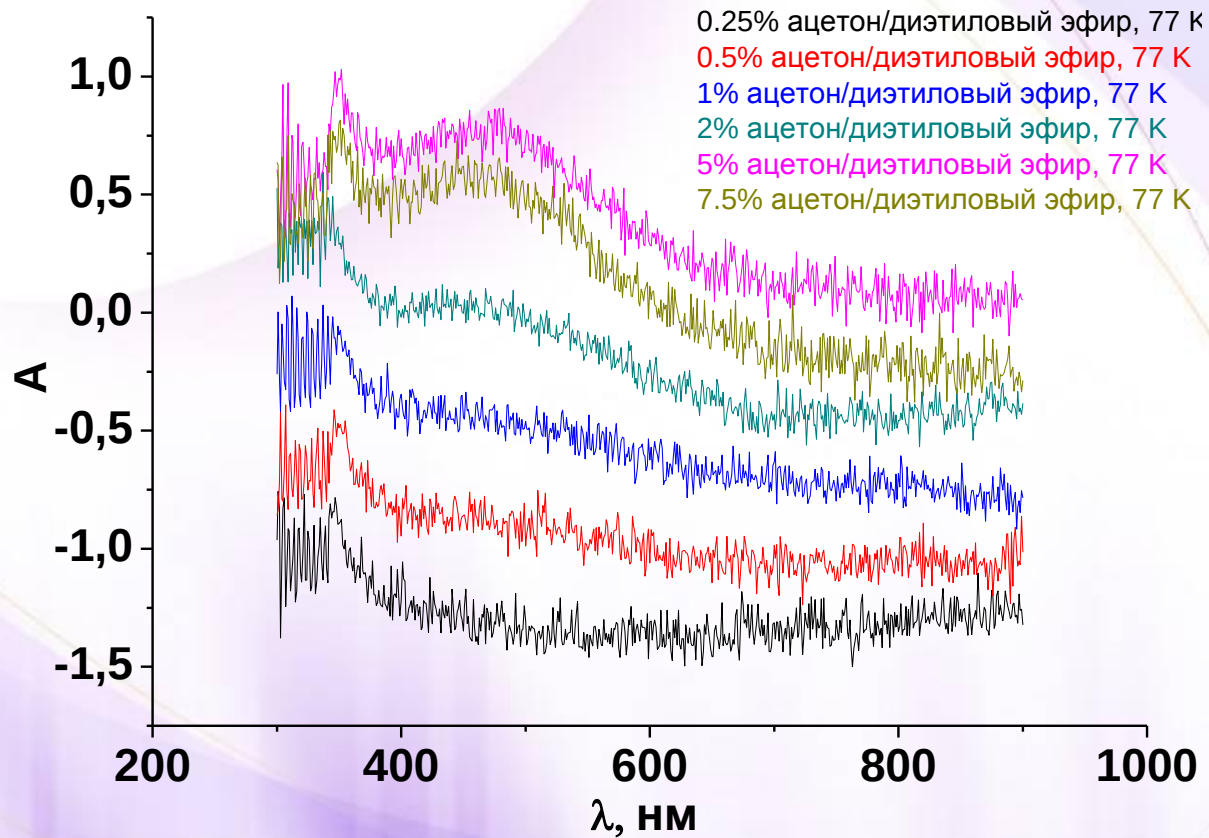
метилаль, 77 К, 0.05 мВт



этанол, 77 К, 0.05 мВт



Оптические спектры



● **ацетон**

- Диэлектрическая проницаемость:

- 20,9 (20°C)

Дипольный момент молекулы (в дебаях):

- 2,84 (20°C)

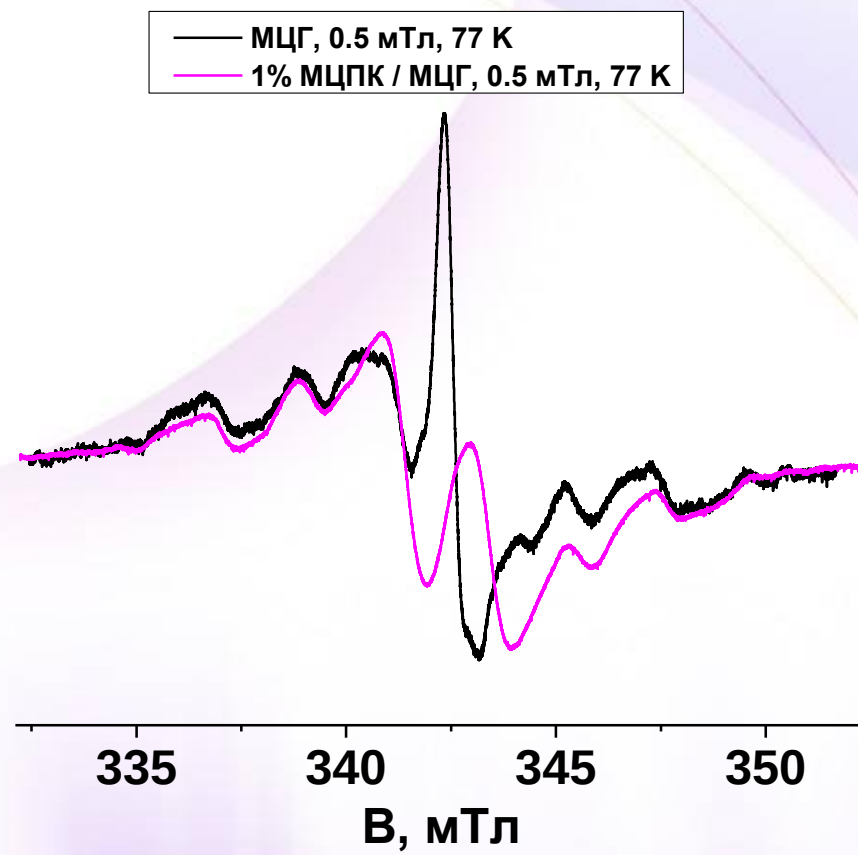
● **диэтиловый эфир**

- Диэлектрическая проницаемость:

- 4,3 (25°C)

Дипольный момент молекулы (в дебаях):

- 1,15 (20°C)



Димерный AP ацетона

Spin Density at the Nuclei:

1	C	0.028287
2	O	-0.004636
3	C	-0.001458
4	C	-0.001458
5	H	0.001432
6	H	0.007735
7	H	0.001178
8	H	0.001432
9	H	0.001178
10	H	0.007736
11	C	0.028288
12	O	-0.004637
13	C	-0.001459
14	C	-0.001459
15	H	0.001432
16	H	0.007736
17	H	0.001177
18	H	0.001432
19	H	0.001177
20	H	0.007736

