

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра электрохимии
Лаборатория химии высоких энергий

Лукьянова М. А.

**Радиационно-индуцированные
превращения изолированных молекул
бензола в матрицах твёрдых
благородных газов**

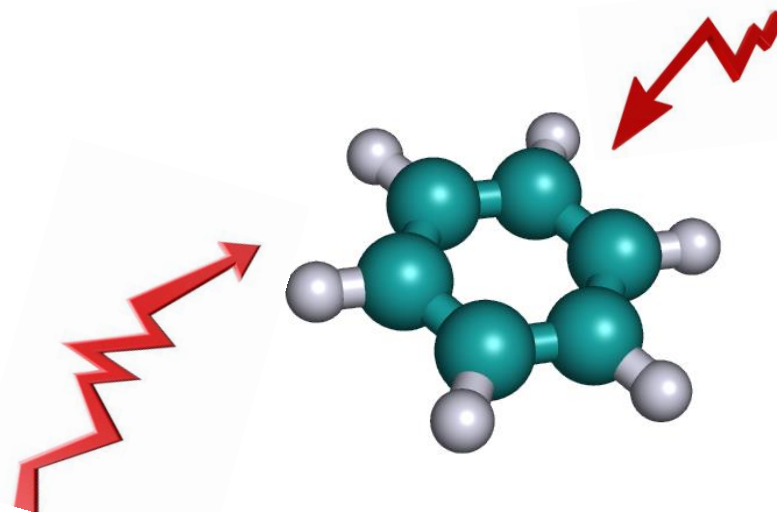
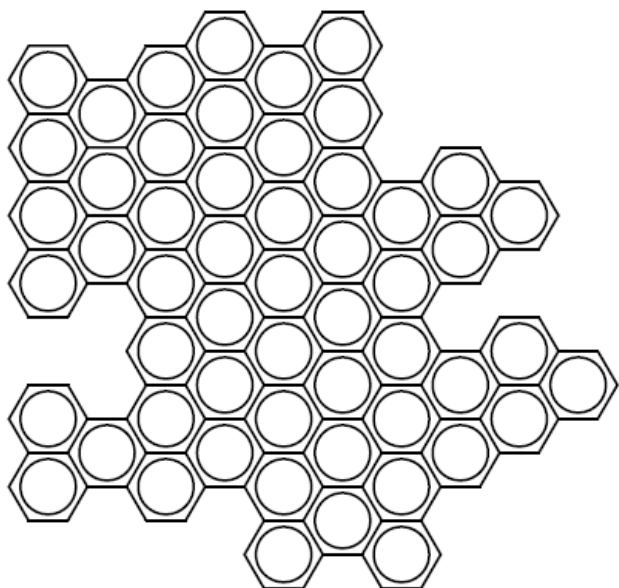
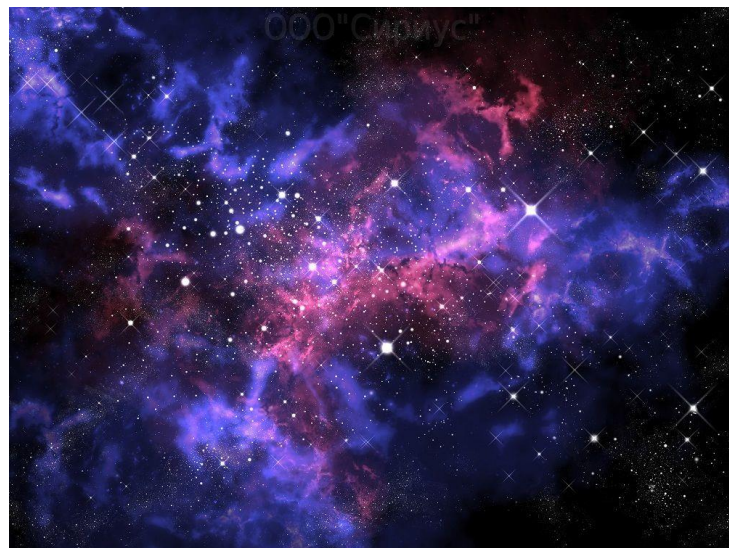
Дипломная работа

**Научный руководитель:
к.х.н., с.н.с. Саночкина Е. В.**

Москва, 2018

Полициклические ароматические углеводороды

- ПАУ обнаружены в межзвёздном пространстве. Вероятно, что ключевыми интермедиатами в их образовании являются C_6H_5 , $C_6H_5^+$, $C_6H_7^+$
- При фотолизе бензола происходит изомеризация
- Бензол считается радиационно-стойким ($G(H_2) = 0.04$ молек. / 100 эВ)



Основные задачи

- определение состава радикальных и молекулярных продуктов радиолиза бензола в матрицах твёрдых благородных газов
- установление основных каналов радиационно-химических превращений молекул бензола в матрицах
- выявление влияния характеристик инертной матрицы на эффективность и механизм радиолиза бензола
- установление влияния изотопозамещения на основные каналы радиационно-химических превращений бензола в условиях матричной изоляции

Методика эксперимента

Приготовление газовой смеси*
бензол/Ng 1:1000



Осаждение смеси на
охлаждаемую KBr подложку



Облучение рентгеновским
излучением при 6 К

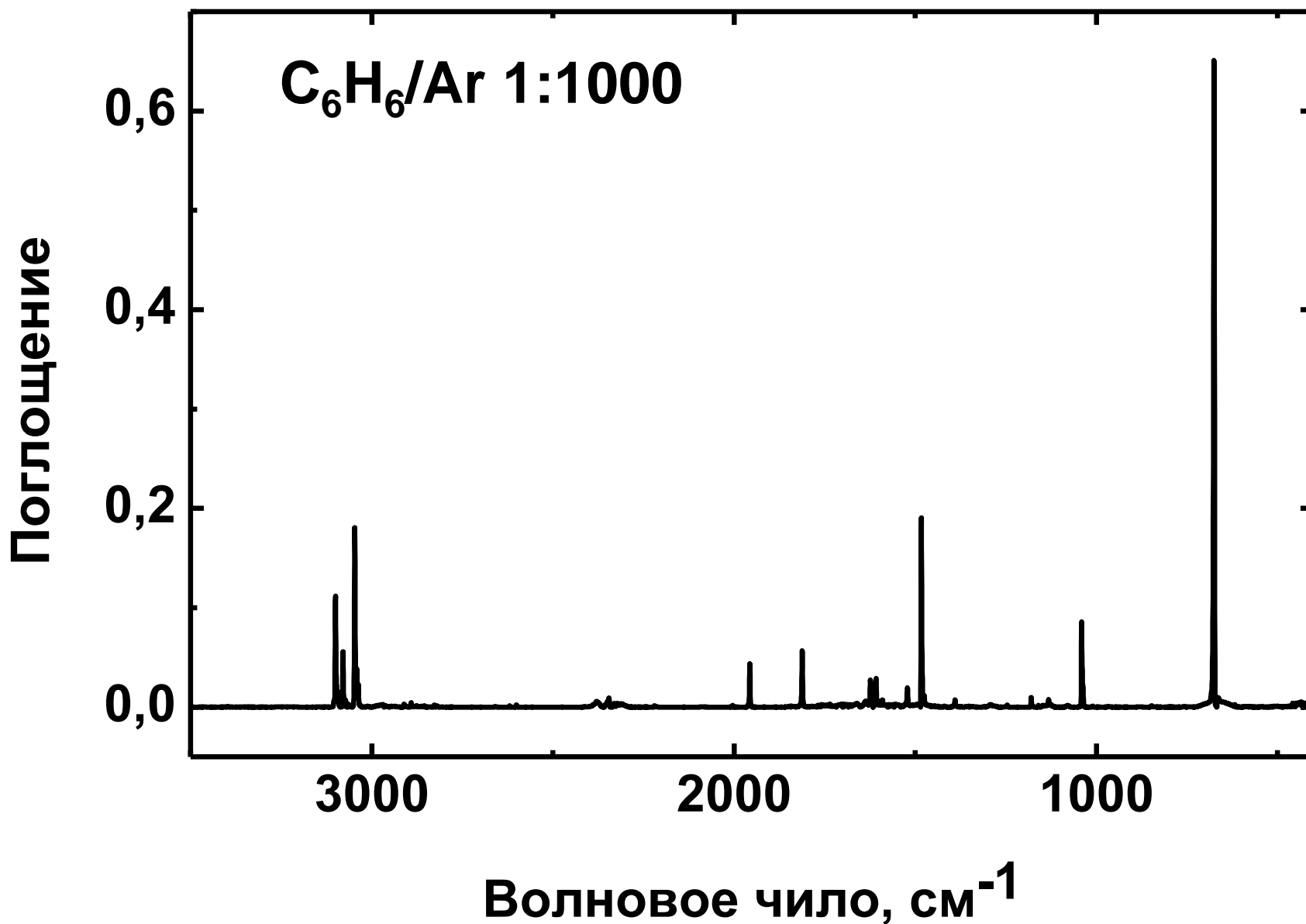


Регистрация ИК спектров при
6 К

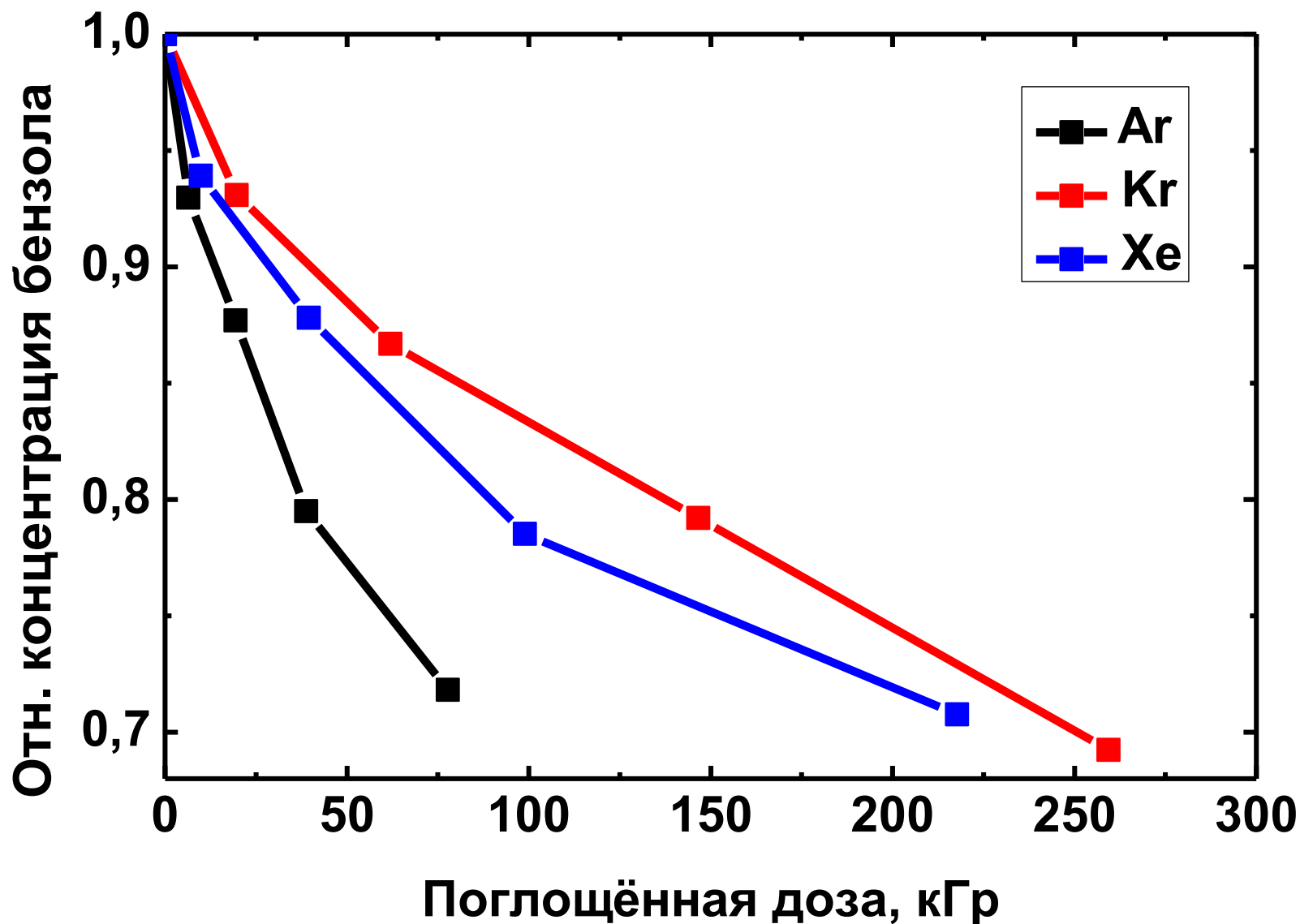


бензол C_6H_6 , C_6D_6
Ng: Ar, Kr, Xe

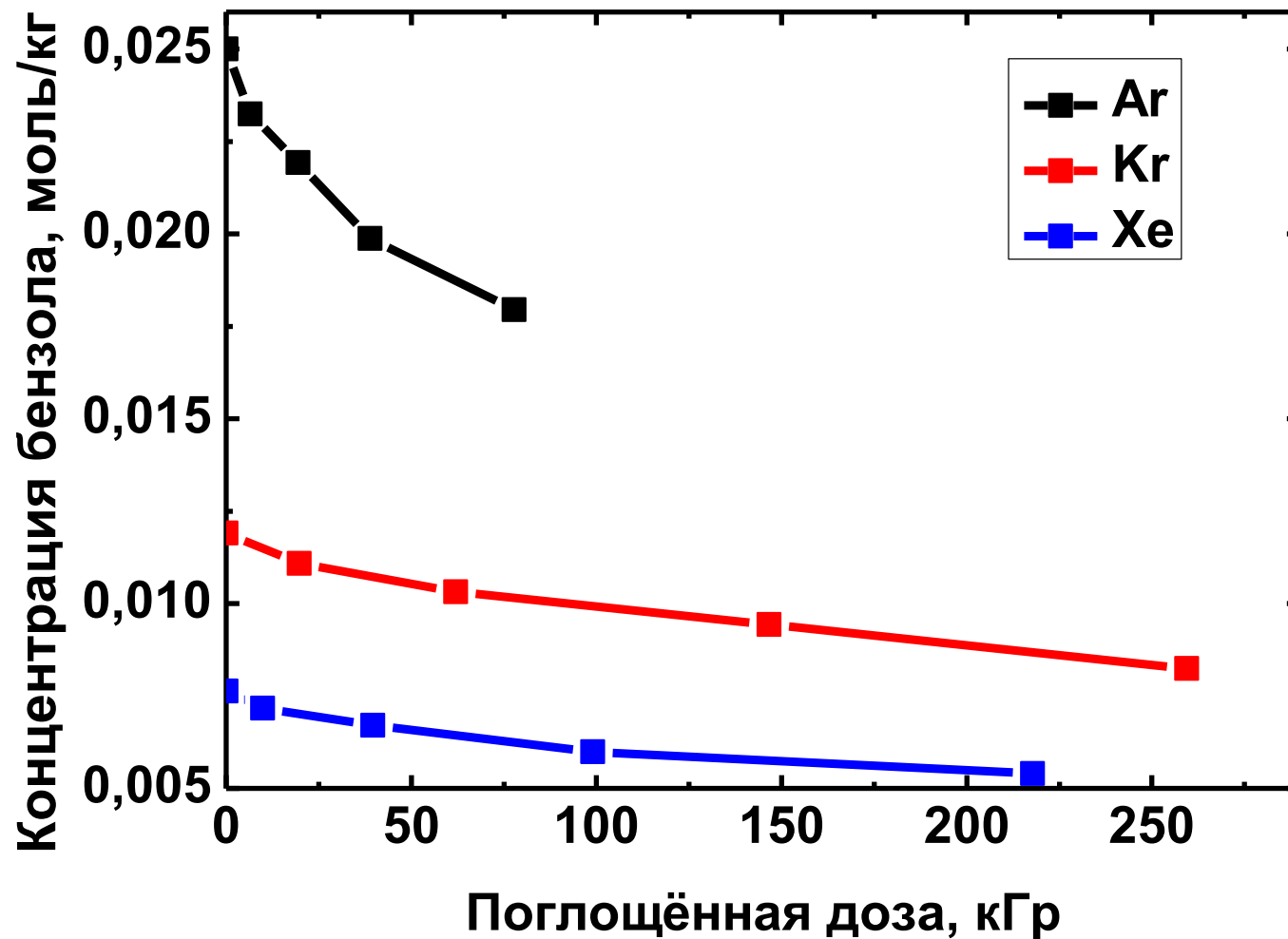
ИК-спектр осаждённого образца



Расходование бензола при радиолизе



Расходование бензола при радиолизе

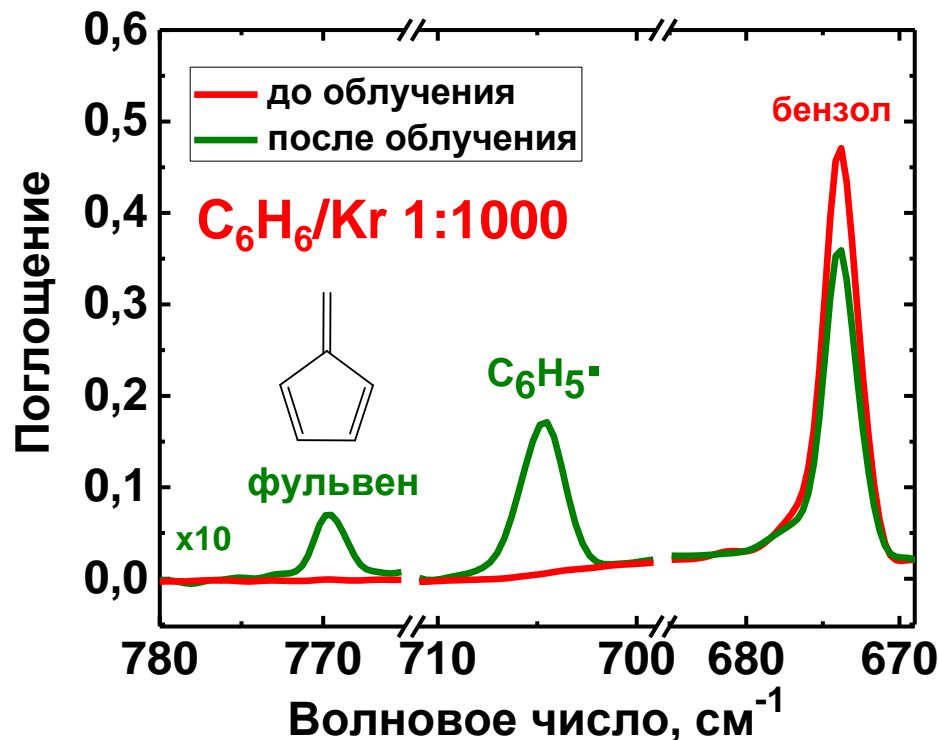
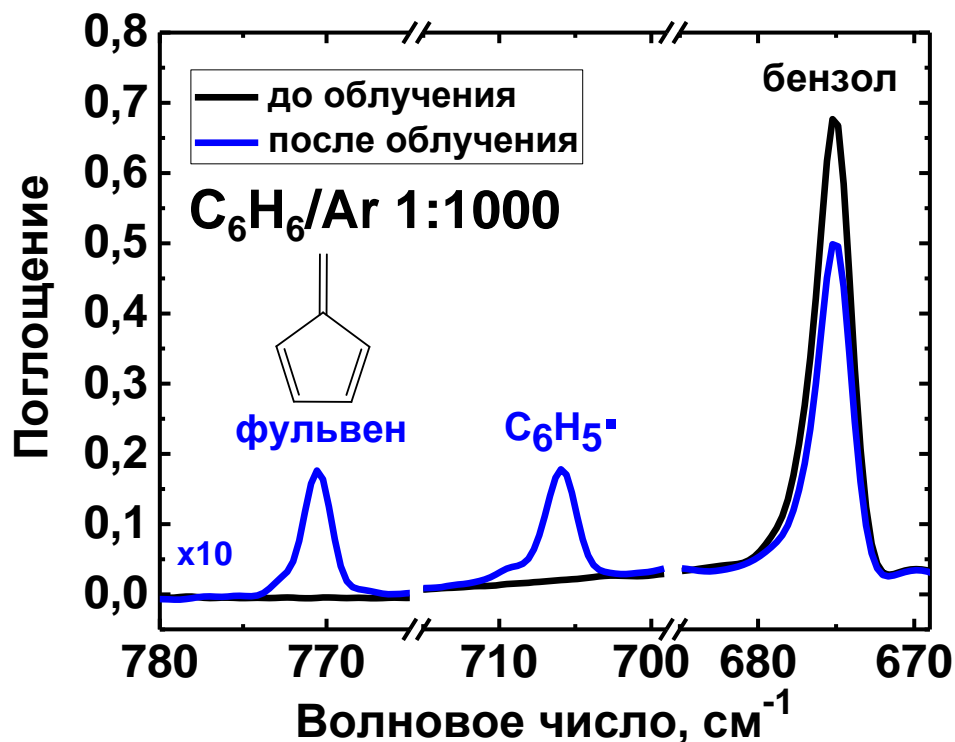


Ar $G(-C_6H_6) = 2.6$ молек. / 100 эВ

Kr $G(-C_6H_6) = 0.4$ молек. / 100 эВ

Xe $G(-C_6H_6) = 0.4$ молек. / 100 эВ

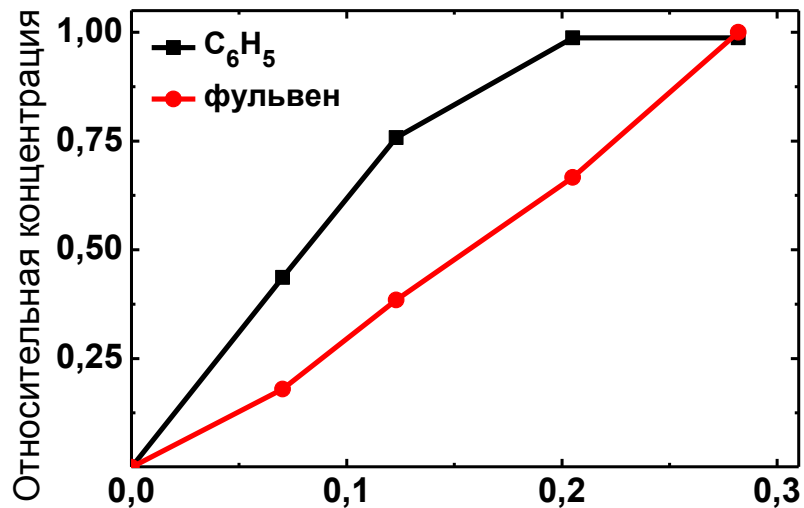
Основные продукты радиолиза



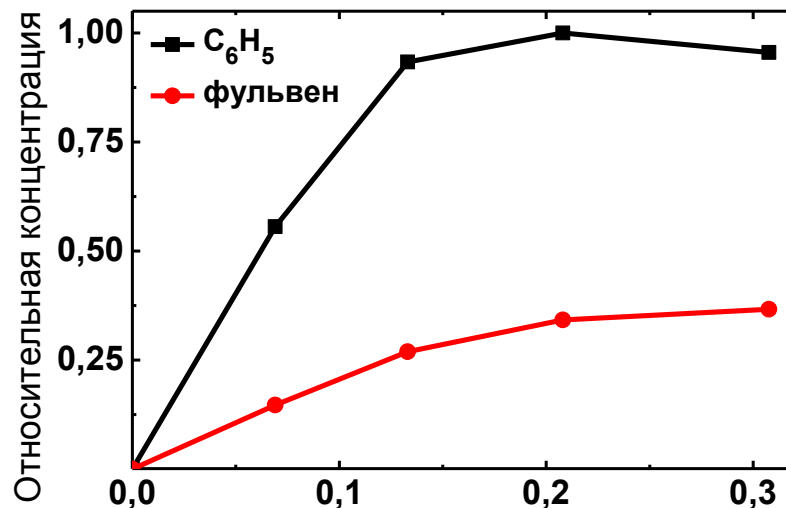
В результате радиолиза образцов $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ng}$ в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения

Основными продуктами являются **фульвен** и **фенильный радикал**

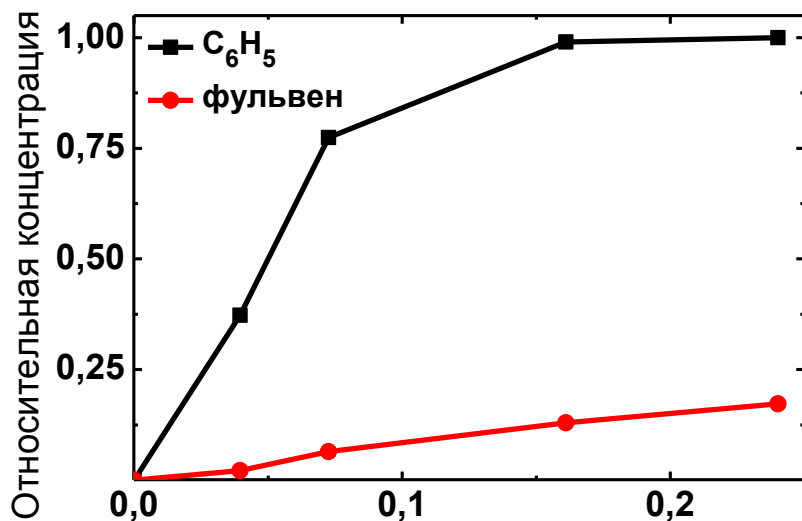
Накопление основных продуктов радиолиза



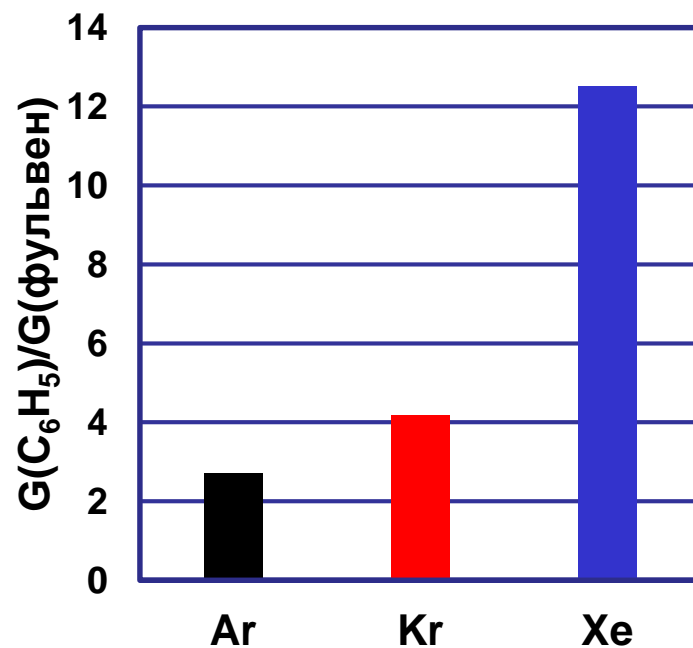
Конверсия бензола
 C_6H_6/Ar 1:1000



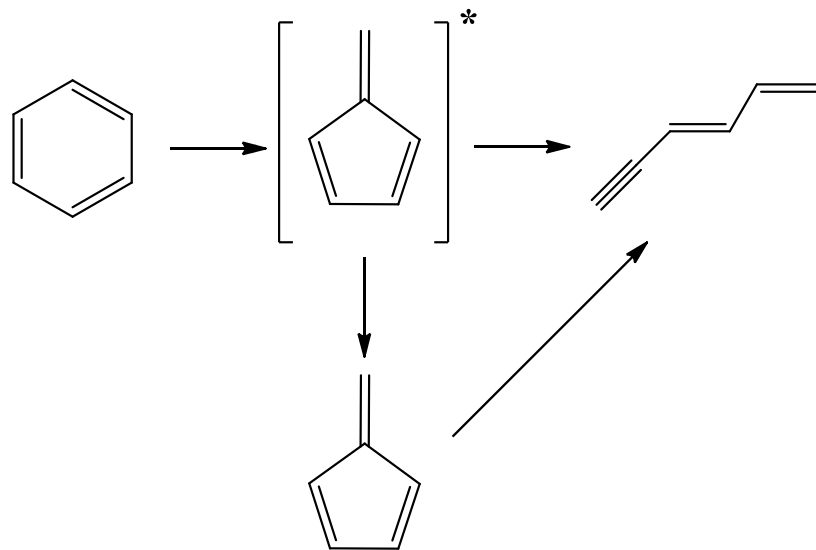
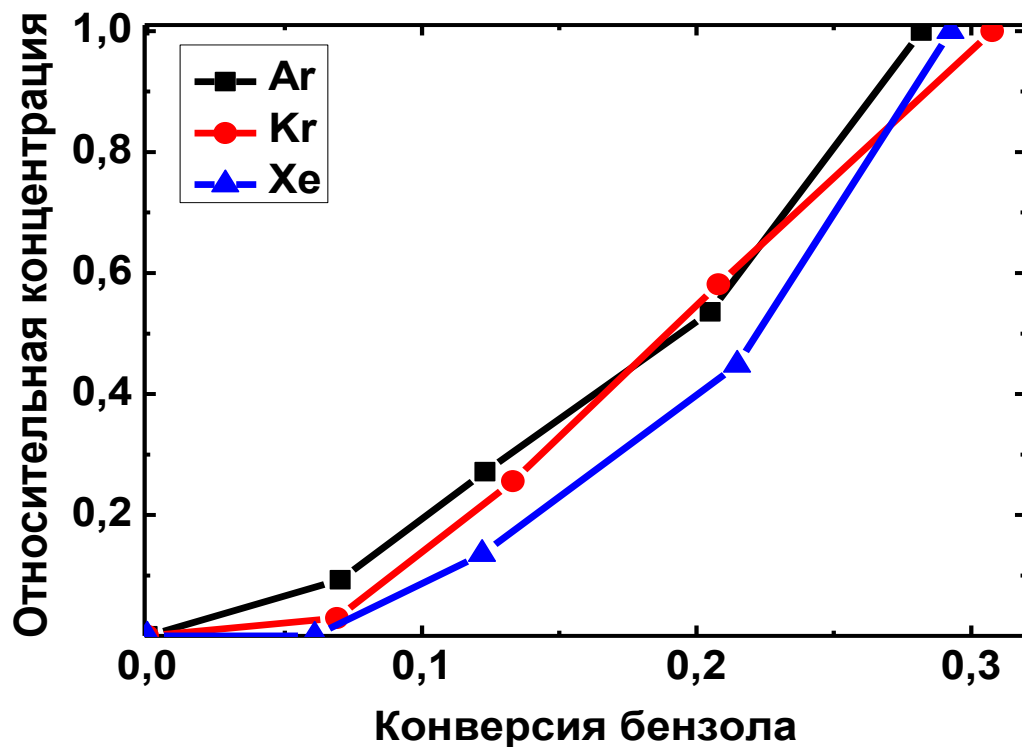
Конверсия бензола
 C_6H_6/Kr 1:1000



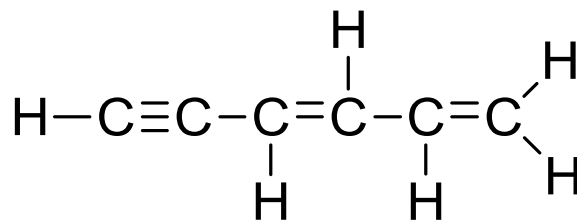
Конверсия бензола
 C_6H_6/Xe 1:1000



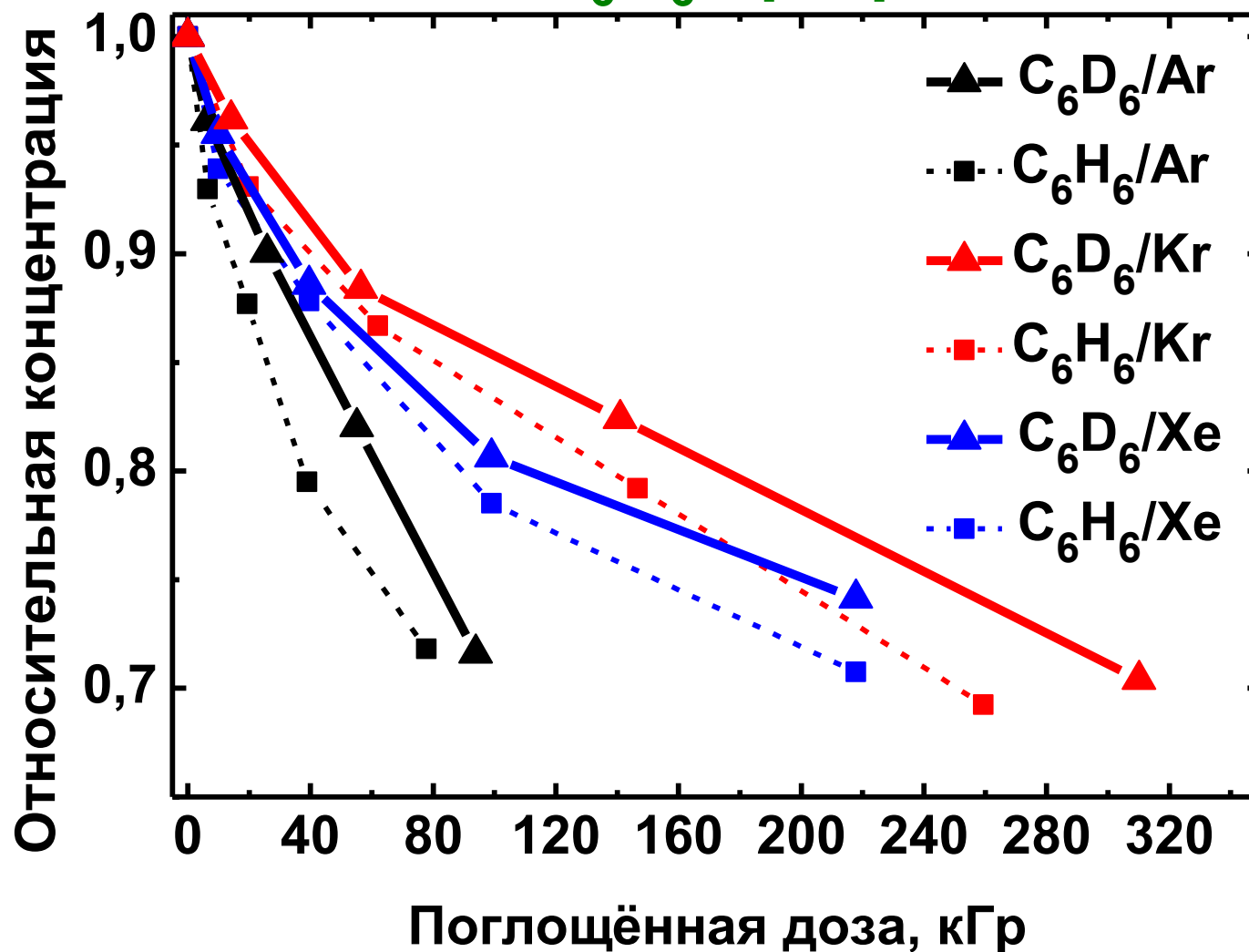
Вторичные продукты радиолиза



В результате облучения образцов C_6H_6/Ng в ИК-спектрах появляются полосы поглощения (наиболее интенсивные около 3300 см^{-1}), соответствующие **гексадиен-1,3-ину-5**



Расходование C_6D_6 при радиолизе

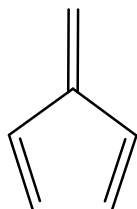
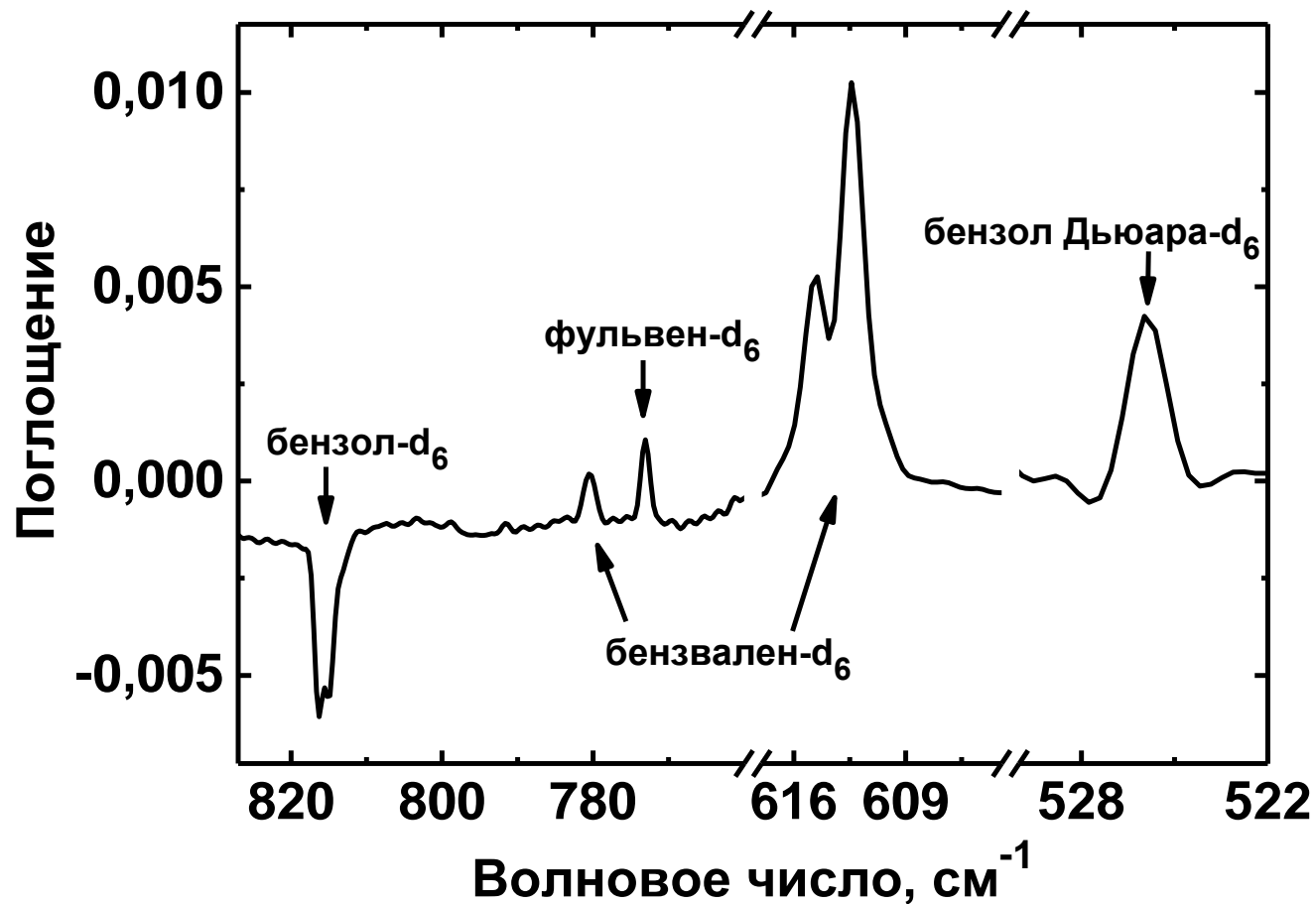


Ar $G(-C_6D_6) = 1.5$ молек. / 100 эВ

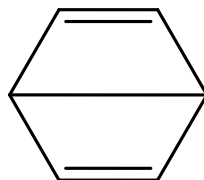
Kr $G(-C_6D_6) = 0.3$ молек. / 100 эВ

Xe $G(-C_6D_6) = 0.3$ молек. / 100 эВ

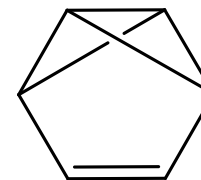
Фотолиз (254 нм) системы C_6D_6/Ar



Фульвен

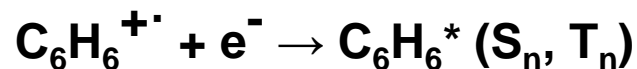
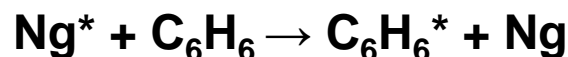
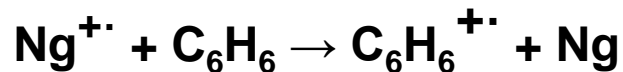
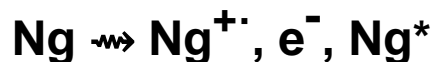


Бензол Дьюара

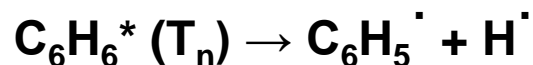
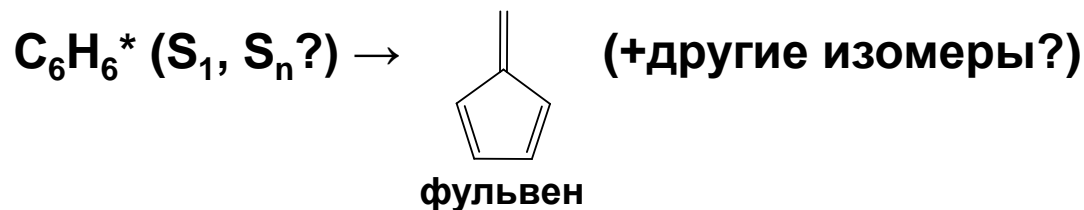


Бензвален

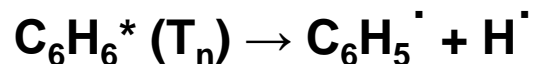
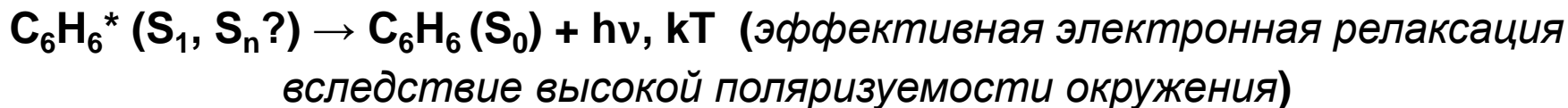
Возможный механизм радиолиза



Аргон: $G(-\text{C}_6\text{H}_6) = 2.6$ молек./100 эВ (сравнимо с алканами)



Ксенон: $G(-\text{C}_6\text{H}_6) = 0.4$ молек./ 100 эВ

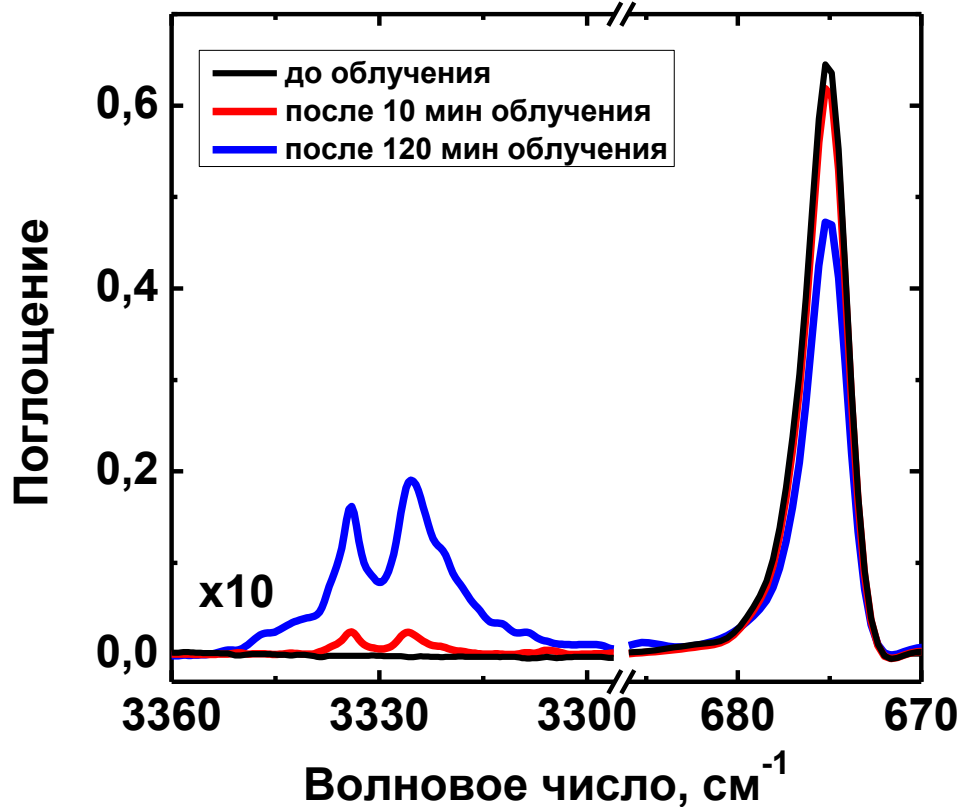


Результаты и выводы

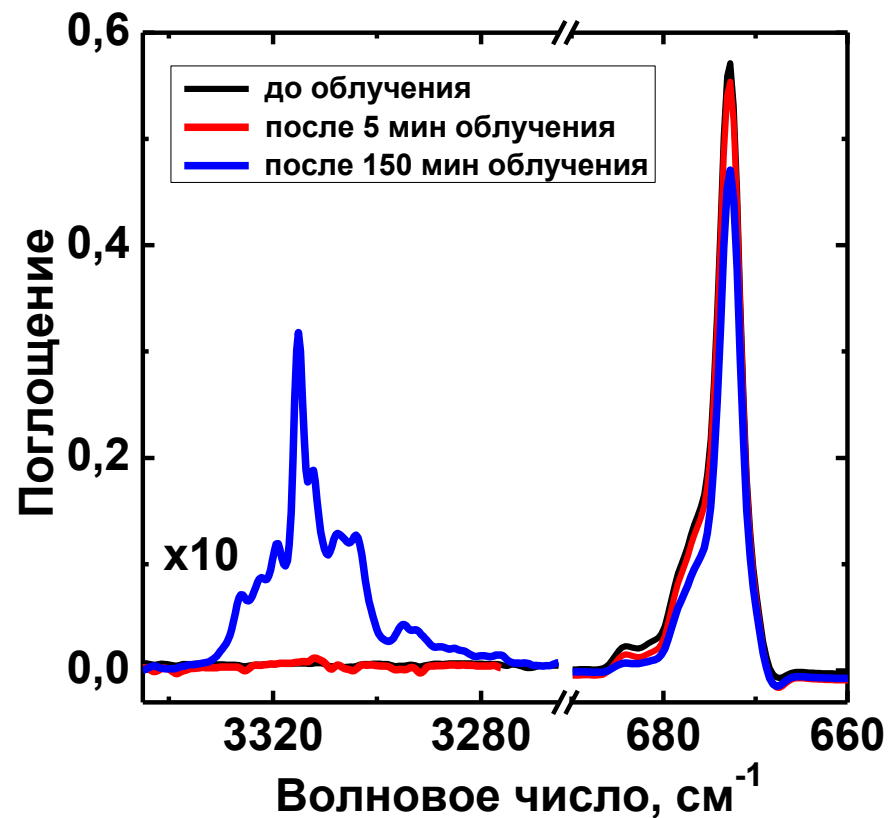
- Показано, что бензол и бензол- d_6 эффективно разлагаются в матрицах твёрдых благородных газов при температуре 6 К. При этом радиационно-химический выход разложения бензола в матрице аргона значительно выше, чем в матрицах криптона и ксенона.
- Определён состав основных первичных продуктов радиолиза бензола и бензола- d_6 (фульвен и фенильный радикал) в матрицах благородных газов, предложена схема их образования. Состав продуктов принципиально отличается от состава продуктов, образующихся при фотолизе бензола.
- Установлено, что дейтерирование не оказывает существенного влияния на соотношение основных каналов радиолиза бензола. Впервые получены ИК-спектроскопические характеристики дейтерированных изомеров бензола (фульвена- d_6 , бензвалена- d_6 , бензола Дьюара- d_6).
- Показано, что матрица оказывает сильное влияние на соотношение каналов радиолиза изолированных молекул бензола: при переходе от матрицы аргона к матрице ксенона резко увеличивается относительный вклад канала радиационно-индуцированного распада бензола на атом водорода и фенильный радикал.
- Зафиксировано образование молекул с открытой цепью (*цис*- и *транс*-гексадиен-1,3-ина-5) непосредственно при радиолизе бензола в матрицах твёрдых инертных газов. Предложены возможные механизмы их образования.

Спасибо за внимание!

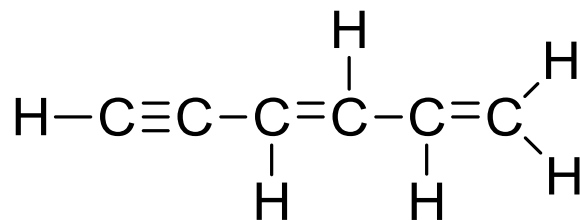
Вторичные продукты радиолиза



$\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ar}$ 1:1000



$\text{C}_6\text{H}_6/\text{Xe}$ 1:1000



Определение выходов расщедования

$$G = \frac{\Delta c}{1000MtI}$$

- Δc — изменение относительной концентрации бензола
- 1000 — мольное отношение бензола и матрицы
- M — молярная масса матрицы
- t — время облучения
- I — мощность поглощённой дозы