

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Каменева Светлана Владимировна

**Радиационно-индуцированные превращения молекул
и комплексов HCN и молекул ацетонитрила в
низкотемпературных матрицах**

02.00.09 – химия высоких энергий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель — **Фельдман Владимир Исаевич**,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты — **Мельников Михаил Яковлевич**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической
кинетики химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова

Кириухин Дмитрий Павлович
доктор химических наук
заведующий лабораторией криохимии и
радиационной химии Института проблем
химической физики Российской академии
наук

Пономарев Александр Владимирович
доктор химических наук
заведующий лабораторией электронно-
лучевой конверсии энергоносителей
Института физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» ноября 2017 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: ул. Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/77690752/>

Автореферат разослан « » октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Проблема установления механизмов первичных радиационно-индуцированных превращений молекул в конденсированных средах с учетом влияния относительно слабых межмолекулярных взаимодействий имеет фундаментальное значение для химии высоких энергий. Исследования в этом направлении важны также для широкого круга различных областей химии, химической физики и биофизики (от астрохимии до радиобиологии). Использование метода матричной изоляции предоставляет уникальную возможность для детального изучения радиационно-химических процессов на молекулярном уровне, поскольку этот метод позволяет стабилизировать наиболее высокореакционные интермедиаты и детально охарактеризовать их структуру и динамику. Кроме того, в этом случае появляется возможность непосредственно изучать радиационно-индуцированные превращения слабых межмолекулярных комплексов и небольших ассоциатов, которые являются чрезвычайно лабильными в обычных условиях. Особый интерес к превращениям некоторых небольших молекул и их комплексов в условиях действия излучений при криогенных температурах связан с проблемой эволюции вещества в космическом пространстве. В частности, простейшие молекулы нитрилов (HCN и CH_3CN) обнаружены в различных областях космического пространства, как в газовой, так и в конденсированной фазах. В современных работах нитрилы, содержащиеся в низкотемпературных льдах, рассматриваются в качестве возможных участников радиационно-индуцированного предбиологического синтеза. Таким образом, исследование радиационной химии этих соединений и их комплексов с другими компонентами внеземных льдов при низких и крайне низких температурах весьма актуально для астрохимии. В последнее десятилетие в рамках развития «лабораторной астрохимии» предпринимаются активные попытки исследований действия излучений на модельные льды сложного состава. Однако эти работы обычно не позволяют разделить первичные и вторичные процессы и не дают прямой информации о механизмах. Между тем, данные о первичных радиационно-индуцированных превращениях молекул и комплексов нитрилов в низкотемпературных средах, строении и эволюции соответствующих интермедиатов практически отсутствуют. Данная работа направлена на восполнение этого пробела, а также получение дополнительной спектроскопической информации, представляющей самостоятельный научный интерес.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в последовательном использовании метода матричной изоляции (в сочетании с квантово-химическими расчетами) для систематического исследования механизмов радиационно-химических превращений изолированных молекул простых нитрилов и их комплексов в жестких инертных средах с различными физическими характеристиками при низких температурах. Превращения в системах инициировались при помощи рентгеновского излучения с последующим разогревом и фотолизом видимым светом. В качестве экспериментальных методов исследования были использованы ЭПР и ИК-спектроскопия. Квантово-химические расчеты структуры, ИК-спектроскопических и магнитно-резонансных параметров интермедиатов реакций проводили с помощью современных квантово-химических методов на уровне CCSD(T).

Цель работы состоит в изучении механизмов радиационно-индуцированных превращений молекул HCN и CH₃CN в жестких инертных средах при низких температурах, а также влияния комплексообразования с CO и CO₂ на радиолиз цианистого водорода в низкотемпературных матрицах. В связи с этим в данной работе были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Исследовать радиолиз и последующие термические реакции изолированных молекул HCN и CH₃CN в различных матрицах твердых благородных газов, определить состав и спектроскопические характеристики интермедиатов реакций и проанализировать влияние инертной матрицы на радиационно-химические процессы.

2. Охарактеризовать колебательные спектры комплексов HCN с молекулами CO и CO₂ и продуктов их радиационно-химических превращений в матрицах твердых благородных газов на основании сопоставления экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов.

3. Изучить влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на состав и относительные выходы образования продуктов радиолиза HCN.

Научная новизна.

1. Впервые получены ИК-спектроскопические характеристики комплексов HCN...CO₂, HCN...CO, HNC...CO и *транс*-HCNH...CO₂, последний из которых является первым известным комплексом радикала HCNH.

2. Впервые обнаружено каталитическое влияние комплексообразования с CO на радиационно-индуцированную изомеризацию цианистого водорода в низкотемпературных матрицах.

3. Впервые установлено влияние инертной матрицы на направление радиационно-химических превращений молекул ацетонитрила при низких температурах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные о механизмах радиационно-индуцированных превращений HCN и CH₃CN в модельных системах вносят вклад в фундаментальную радиационную химию и важны для развития представлений о механизмах астрохимических процессов и предбиологической эволюции вещества. Кроме того, полученные экспериментальные и теоретические данные о влиянии межмолекулярных взаимодействий на радиационно-индуцированные процессы, радиолизе изолированных комплексов, спектроскопических характеристиках и структуре межмолекулярных и радикал-молекулярных комплексов имеют самостоятельное значение для исследования слабых нековалентных взаимодействий и представляют потенциальный интерес для различных областей (спектроскопия и строение молекул, химическая кинетика, биофизика и радиобиология).

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. Тюриным, Д.А. с использованием подходов и программного обеспечения, разработанного к.ф.-м.н. Лайковым, Д.Н.

Положения, выносимые на защиту.

1. Молекулы HCN и CH₃CN претерпевают эффективные химические превращения при действии рентгеновского излучения в жестких инертных матрицах при криогенных температурах; при этом относительные выходы продуктов радиолиза ацетонитрила критически зависят от механизма передачи энергии излучения от матрицы к изолированной молекуле.

2. Комплексы CO и CO₂ с молекулой цианистого водорода и интермедиатами ее радиационно-индуцированных превращений эффективно стабилизируются в матрицах твердых благородных газов, что позволяет провести их надежную идентификацию на основании ИК-спектроскопических данных и сопоставления с результатами квантово-химических расчетов.

3. Слабое межмолекулярное взаимодействие с молекулой CO оказывает существенное влияние на направление радиолиза цианистого водорода в низкотемпературных матрицах.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью данных различных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных конференциях: 2nd and 3rd International Conferences «Chemistry and Physics at Low Temperatures» (Suzdal, Russia, 2014; Biarritz, France, 2016), 13th «Tihany» Symposium on Radiation Chemistry (Tihany, Hungary, 2015), VI Всероссийская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, Россия, 2015).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 публикациях: из них 4 статьи (входят в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus) и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы, методики эксперимента и квантово-химических расчетов, трех глав с изложением и обсуждением основных результатов работы, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и 4 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах основного текста, содержит 35 рисунков и 18 таблиц и 6 страниц приложений. Список литературы содержит 240 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, выбор методов и объектов исследования, поставлена цель и выделены основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы, изложенный в **главе 1**, содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** кратко рассмотрены особенности радиолиза небольших молекул в условиях матричной изоляции с использованием матриц твердых благородных газов. **Раздел 1.2** посвящен способам получения межмолекулярных и радикал-молекулярных комплексов в матрицах твердых инертных газов; основной упор

сделан на имеющиеся данные о комплексах молекул CO и CO₂ в матрицах. **Раздел 1.3** содержит анализ современных представлений о радиационной химии и фотохимии HCN в газовой фазе, молекулярных льдах и матрицах твердых благородных газов, в **разделе 1.4** представлена информация о радиационно- и фотоиндуцированных превращениях CH₃CN в газовой фазе и молекулярных льдах.

В **главе 2** приведена методика эксперимента и квантово-химических расчетов.

В качестве матриц применялись благородные газы Ne (99,996%), Ar (99,998%), Kr (99,99%) и Xe (99,9996%) без дополнительной очистки. В качестве исследуемых веществ были использованы коммерческие CO (98%), CO₂ (99,995%) и CH₃CN (99,7%). Цианистый водород и частично дейтерированный цианистый водород были синтезированы из K₄[Fe(CN)₆]·6H₂O и 30% водного раствора H₂SO₄ (либо раствора D₂SO₄ в D₂O 99,99%). Синтезированный газ осушался хлоридом кальция и очищался от примесей воздуха с использованием стандартной циклической процедуры замораживание-вакуумирование-размораживание. Чистота полученного HCN (DCN) проверялась по ИК-спектрам образцов в низкотемпературных матрицах благородных газов. Молярная концентрация исследуемых веществ в смесях варьировалась от 1/300 до 1/2000.

В настоящей работе применялись гелиевые криостаты оригинальной конструкции, разработанные в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ, на основе серийных криорефрижераторов замкнутого цикла Sumimoto Heavy Ind. SRDK-101D-A11C. Температура регулировалась источником постоянного тока и цифровым контроллером t-Stat с точностью 0,5 K и измерялась с помощью контроллеров t-Stat и LakeShore.

Газовая смесь медленно осаждалась на охлажденную подложку ИК- и ЭПР-криостатов с использованием специальной вакуумной установки. Типичные температуры, использованные для получения матриц в данной работе, составляли 5-7 K для Ne, 15-18 K для Ar, 21-25 для Kr и 25-30 K для Xe. Толщины образцов в проведенных ИК-экспериментах определялись по интерференции в спектрах и составляли 120-200 мкм для неоновой матрицы и 70-120 мкм в случае аргона, криптона и ксенона. Толщина образца в ЭПР-криостате оценивалась визуально и составляла 200-500 мкм. Осажденный образец при температурах 5-7 K подвергался действию излучения рентгеновской трубки 5-БХВ6-W с эффективной энергией около 20 кэВ. Для оценки мощности поглощенной дозы использовался ферросульфатный дозиметр (дозиметр Фрикке), полученные значения пересчитывались для различных

матриц с учетом массовых коэффициентов поглощения. Фотолиз в видимой области осуществлялся с помощью узкополосного (460-490 нм) диодного источника.

ИК-спектры регистрировались с помощью Фурье-ИК спектрометров Perkin Elmer 1720X и Bruker Tenzor II, снабженных охлаждаемыми жидким азотом полупроводниковыми детекторами МСТ. Все ИК-спектры регистрировали при минимальной температуре (5-7 К). Управление спектрометром осуществлялось с помощью персонального компьютера с использованием программного обеспечения OPUS. ЭПР-спектры регистрировали с помощью спектрометра X-диапазона (9,4 ГГц) с высокочастотной модуляцией (100 кГц), изготовленного ЗАО СПИН (Санкт-Петербург) по специальному заказу. Развертка магнитного поля была откалибрована по ионам Mn^{2+} в порошке MgO. При измерении спектров использовали низкий уровень СВЧ-мощности (2 – 5 мкВт), чтобы избежать насыщения сигналов ЭПР. Относительные концентрации парамагнитных частиц определяли по интегральной интенсивности сигнала ЭПР, рассчитанной путем двойного интегрирования экспериментальных сигналов, записанных в форме первой производной. Моделирование изотропных и анизотропных спектров ЭПР проводилось с использованием программы WINEPR SimFonia (в рамках теории возмущений второго порядка).

Квантово-химические расчеты оптимальной геометрии, энергий, частот и интенсивностей колебаний исследуемых молекул, радикалов и комплексов методом CCSD(T) с базисами L3, L2a, L2a_3 были выполнены к.х.н. Д.А. Тюриным.

Глава 3 посвящена исследованию радиационно-индуцированных превращений HCN в матрицах твердых благородных газов. В **разделе 3.1** рассмотрен радиолиз систем HCN/Ng (где Ng - Ne, Ar, Kr и Xe). Цианистый водород эффективно расходуется в процессе радиолиза под действием рентгеновского излучения. Оцененный радиационно-химический выход расщепления HCN для аргоновых и криптоновых образцов составляет 3,8 и 2,8 молек./100 эВ, соответственно. Разложение ассоциатов $(HCN)_n$ под действием рентгеновского излучения происходит быстрее, чем разложение мономеров HCN. Первичными продуктами радиолиза HCN являются изомер HNC и радикал CN, а также атом Н. Триплет радикала CN в ЭПР-спектре (Рисунок 1) демонстрирует сильную анизотропию, поскольку вращение радикала в аргоне и криптоне затруднено. Экспериментальный спектр, полученный в матрицах Ar и Kr, хорошо описывается тензором анизотропного СТВ с параметрами $a(N)=0,3; 0,33; 0,89$ мТл. Триплет, наблюдаемый в матрице ^{136}Xe (в которой, в отличие

от природного ксенона, отсутствует «суперсверхтонкая» структура, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с атомами матрицы), по-видимому, является суперпозицией сигналов от радикалов CN в разных матричных сайтах. В процессе радиолиза радикал CN накапливается почти линейно, даже при больших дозах облучения (до конверсии 70%). Концентрация изомера HNC проходит через максимум при степени конверсии HCN около 30-35%, поскольку при больших временах облучения HNC вступает во вторичные радиационно-индуцированные реакции.

Раздел 3.2 посвящен пострadiационным термическим и фотохимическим реакциям в системах HCN/Ng. В ходе отжига облученных образцов происходят реакции, обусловленные активацией подвижности атомов водорода. Основными продуктами являются радикалы H_2CN и HCNH , а также молекулы HKrCN , HXeCN , HXeNC и HXeH в матрицах криптона и ксенона. Сигнал ЭПР радикала H_2CN при 7 К представляет собой относительно малоинтенсивный триплет с большим сверхтонким расщеплением за счет взаимодействия с двумя протонами (константы СТВ 8,66; 8,46 и 8,46 мТл в Ar, Kr и Xe, соответственно), расщепление на ядре ^{14}N наблюдать не удастся (Рисунок 2). Центральная часть сигнала перекрывается с интенсивными линиями радикала CN.

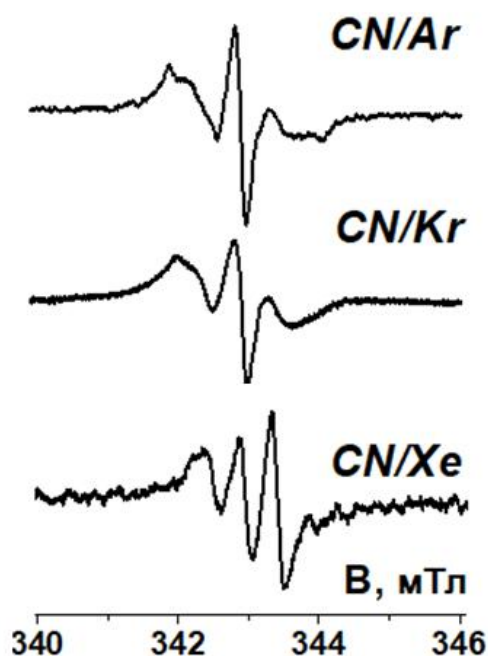


Рисунок 1 – ЭПР-спектры радикала CN в матрицах Ar, Kr и ^{136}Xe при 7 К.

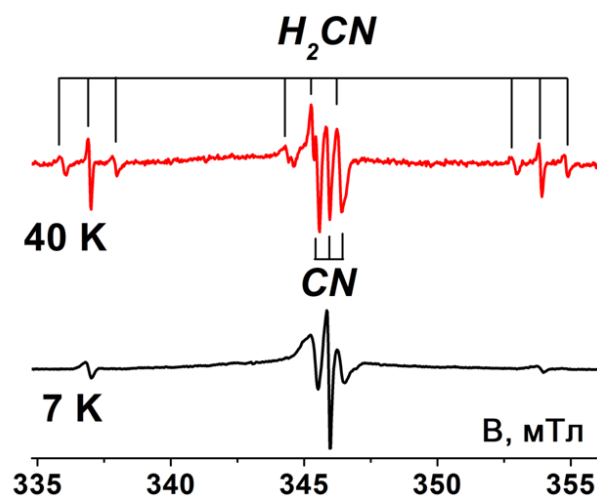


Рисунок 2 – ЭПР спектры радикалов CN и H_2CN в криптоновой матрице при 7 и 40 К.

Фотолиз видимым светом (460-490 нм) приводит к отбеливанию ранее известной и новой, обнаруженной в данной работе, полосы поглощения HCNH в ИК-спектре (Рисунок 3).

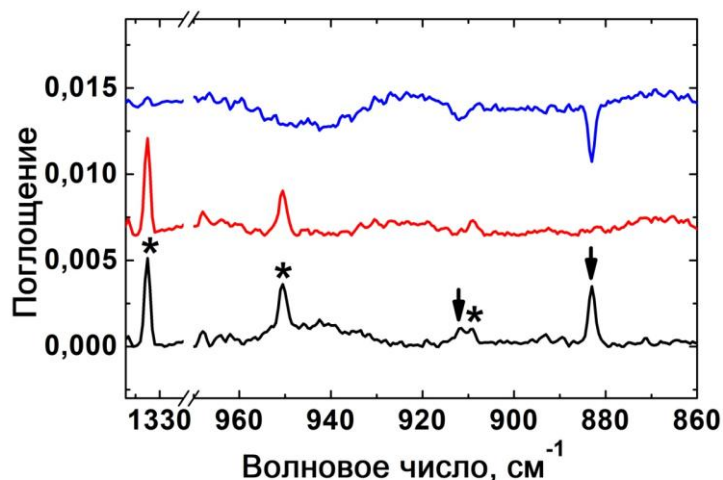


Рисунок 3 – ИК-спектры образца HCN/Kr 1/1000 после отжига при 35 К (нижний), после фотолиза видимым светом (средний) и разность (верхний). Звездочкой отмечены полосы поглощения радикала H₂CN, стрелками - HCNH.

В разделе 3.3 сопоставляются экспериментальные и расчетные данные о спектроскопии радикалов H₂CN и HCNH. Расчеты характеристик колебательных спектров в гармоническом приближении (частоты и интенсивности) и магнитно-резонансных параметров (константы СТВ) для данных радикалов были проведены на уровне CCSD(T)/L3. Для радикала H₂CN расчет предсказывает сильную анизотропию СТВ с ядром ¹⁴N (a(H)=8,4 мТл; a(N)=0,9; 0,6; 3,5 мТл), в результате чего сигнал уширяется, что объясняет фактическое отсутствие наблюдаемых расщеплений на ¹⁴N в экспериментальном ЭПР-спектре радикала H₂CN (Рисунок 2) в «жестком» низкотемпературном пределе. При повышении температуры анизотропные параметры СТВ с ¹⁴N усредняются за счет обратимой активации вращательной подвижности H₂CN, в экспериментальном спектре (при температуре ~ 40 К в криптоновой матрице) наблюдается расщепление на ядре азота шириной около 1 мТл (Рисунок 2). Поскольку не удастся наблюдать триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1, характерный для полностью изотропного расщепления на ¹⁴N, можно предположить, что при нагревании матрицы активируется вращение H₂CN только вокруг оси C-N, за счет которого тензор СТВ с низшей симметрией преобразуется в аксиально-симметричный. Моделирование с использованием параметров для H₂CN: a(H)=8,4 мТл; a_{||}(N)=3,5 мТл и a_⊥(N)=0,8 мТл качественно проиллюстрировало эффект частичного усреднения параметров СТВ с ядром ¹⁴N. Параметры, использованные для моделирования спектров, согласуются с рассчитанными в данной работе значениями.

Практически изотропный сигнал радикала CN при температуре 40 К свидетельствует о его свободном вращении внутри матрицы в шкале времени, характерной для ЭПР-спектроскопии.

Согласно проведенным расчетам, радикал HCNH имеет две стабильные конформации (Рисунок 4), причем обе они энергетически менее выгодны, чем H₂CN. На основании сопоставления экспериментальных данных о полосах поглощения HCNH с данными расчетов частот и интенсивностей колебаний, был сделан вывод о том, что радикал стабилизируется в *транс*-конформации. Анализ экспериментальных данных с привлечением результатов расчетов свидетельствует о том, что в реакциях атома водорода с молекулой HCN преимущественно образуются радикалы H₂CN, а выход радикалов HCNH почти на порядок величины ниже.

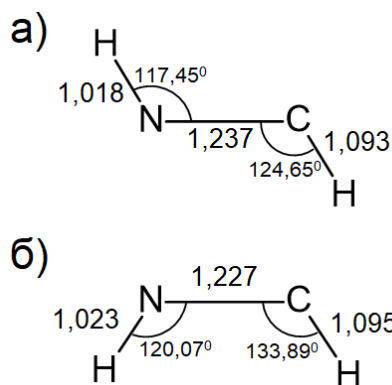


Рисунок 4 – Рассчитанные (CCSD-4T/L3) геометрии а) радикала *транс*-HCNH и б) радикала *цис*-HCNH. Длины связей приведены в ангстремах.

Общая схема радиационно-индуцированных превращений HCN в низкотемпературных матрицах благородных газов представлена в **разделе 3.4**.

Первичные реакции радиолиза:



Вторичные реакции радиолиза:



Термические реакции атомов водорода:





В целом, подход с применением матричной изоляции, использованный в данной работе для изучения радиационной химии HCN, позволил получить важную дополнительную информацию о спектроскопии и кинетике реакций интермедиатов, которая не могла быть получена с использованием молекулярных льдов.

Глава 4 содержит результаты исследований спектроскопии и радиационно-химических превращений комплексов HCN...CO₂ и HCN...CO в матрицах твердых благородных газов. В разделе 4.1.1 обсуждаются эксперименты в системах HCN/CO₂/Ar и HCN/CO₂/Kr с разной концентрацией CO₂ (1/0,5-2/1000). Новые полосы поглощения, появляющиеся только в присутствии CO₂, были отнесены к комплексу HCN...CO₂ в матрицах (Рисунок 5). Сдвиги полос поглощения комплекса относительно изолированных молекул в газовой фазе представлены в таблице 1.

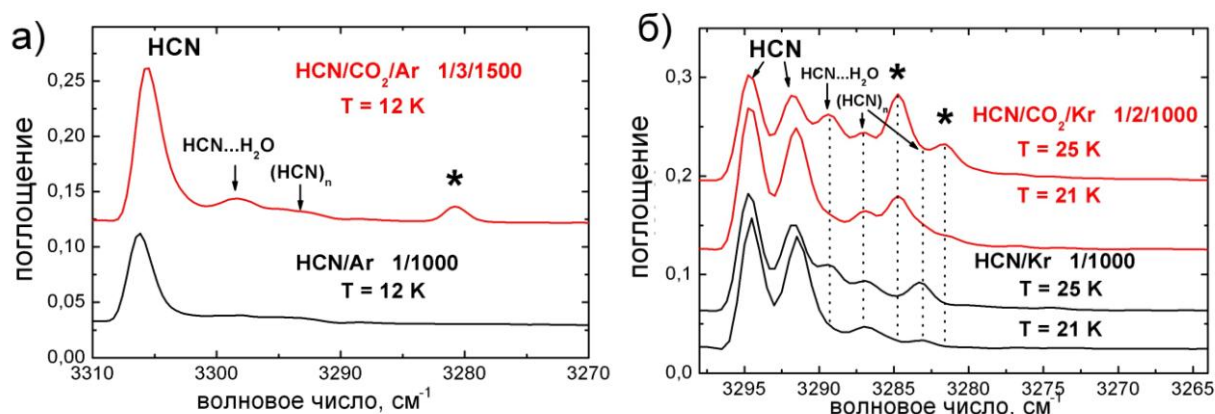


Рисунок 5 – Фрагменты ИК-спектров осажденных образцов HCN/Ng и HCN/CO₂/Ng: а) Ng = Ar; б) Ng = Kr. Полосы поглощения комплекса HCN...CO₂ отмечены звездочкой.

В пользу сделанного отнесения говорит характерное увеличение интенсивности полос поглощения, приписанных комплексам, в образцах, осажденных при более высокой температуре (Рисунок 5, б). Кроме того, интенсивность полос поглощения HCN...CO₂ в криптоновой матрице коррелирует с концентрацией CO₂ в образцах HCN/CO₂/Kr. Расчет методом CCSD(T)/L2a показал наличие двух стабильных структур HCN...CO₂: линейной и Т-образной (Рисунок 6), энергии взаимодействия, в которых с учетом поправок ZPVE+BSSE, составляют 1,40 и 1,61 ккал/моль, соответственно.

Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета говорит в пользу отнесения наблюдаемого ИК-спектра к линейному комплексу HCN...CO₂, однако, не исключена возможность существования в матрице некоторого количества Т-образного комплекса, наряду с линейным. Происхождение слабой полосы поглощения (при 3281,6 см⁻¹, Таблица 1) в области валентных колебаний С-Н в криптоновой матрице можно объяснить «расщеплением положения» в матрице, либо образованием комплекса HCN...(CO₂)₂.

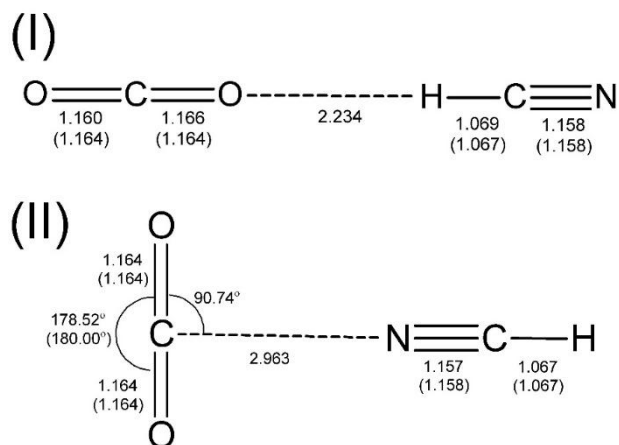


Рисунок 6 – Оптимизированные геометрии (I) линейного и (II) Т-образного комплекса HCN...CO₂. Длины связи указаны в ангстремах, в скобках приведены значения для мономеров.

Таблица 1 – Экспериментальные положения максимумов полос поглощения комплекса HCN...CO₂ в Ar и Kr, мономеров CO₂ и HCN в газовой фазе; экспериментальные и рассчитанные сдвиги (см⁻¹).

Мономер в газ. фазе	Компл. в Ar	Сдвиг в Ar	Компл. в Kr	Сдвиг в Kr	Расч. сдвиг (I)	Расч. сдвиг (II)
712	744	+32	738,3	+26,3	+35	+2,5; +5,3
3311	3280,6	-30,4	3284,8 3281,5*	-26,2 -29,5	-17,6	-3,4
667			653,5 664 **	-13,5 -3	-3,7	-8,4

*Полоса поглощения может также принадлежать комплексу HCN...(CO₂)₂;

**Плечо.

В разделе 4.1.2 рассматривается радиолиз и термические реакции в системе HCN/CO₂/Ng. Отмечается, что радиолиз ассоциатов (HCN)_n протекает более эффективно, а изолированные молекулы HCN и комплекс HCN...CO₂ расходуются примерно с одинаковой скоростью, тогда как скорость разложения молекул CO₂ крайне мала. Основными продуктами, образовавшимися из HCN в результате радиолиза, являются CN, H и HNC, присутствие CO₂ в образце не влияет на соотношение выходов CN и HNC в процессе радиолиза.

При разогреве облученных образцов HCN/CO₂/Ng образуются продукты термических реакций: H₂CN, *транс*-HCNH и HCrCN (в криптоновой матрице). Присутствие CO₂ не оказывает влияния на соотношение выходов образования радикалов H₂CN и *транс*-HCNH, но значительно снижает эффективность образования HCrCN. Кроме того, в ИК-спектрах была обнаружена новая полоса поглощения вблизи наиболее интенсивной полосы HCNH, которая была отнесена к радикал-молекулярному комплексу HCNH...CO₂. Отнесение подтверждается корреляцией относительной концентрации комплекса HCNH...CO₂ с содержанием HCN...CO₂ в матрице (Рисунок 7).

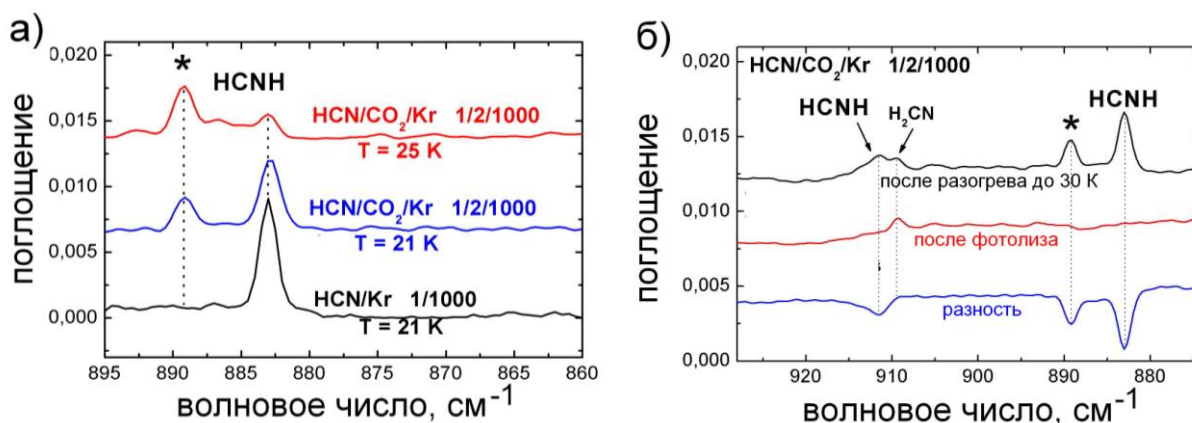


Рисунок 7 – а) Фрагмент ИК-спектров образцов HCN/Kr и HCN/CO₂/Kr после радиолитиза с последующим разогревом до 35 К. На рисунке указаны температуры осаждения образцов, спектры записаны при 5 К; б) отбеливание полос поглощения HCNH (в матрице Kr, осажденной при 21 К) видимым светом. Полоса поглощения комплекса HCNH...CO₂ отмечена звездочкой.

В разделе 4.1.3 была произведена идентификация комплекса HCNH...CO₂ на основании сопоставления экспериментальных данных и результатов расчетов. Фотохимические эксперименты показали одновременное отбеливание видимым светом полос поглощения *транс*-HCNH и новых полос поглощения (максимумы при 892,5 см⁻¹ в Ar; и 889,2 и 650,5 см⁻¹ Kr), отнесенных к комплексу *транс*-HCNH...CO₂ (Рисунок 7). По данным квантово-химических расчетов на уровне CCSD(T)/L2a система *транс*-HCNH...CO₂ имеет два минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующие «N-связанному» и «C-связанному» комплексам (Рисунок 8), рассчитанные энергии взаимодействия с учетом поправок ZPVE+BSSE составляют 1,73 и 1,25 ккал/моль, соответственно. В соответствии с расчетными данными о частотах колебаний и интенсивностях в ИК-спектрах, наблюдаемые полосы поглощения были отнесены к N-связанному комплексу *транс*-HCNH...CO₂.

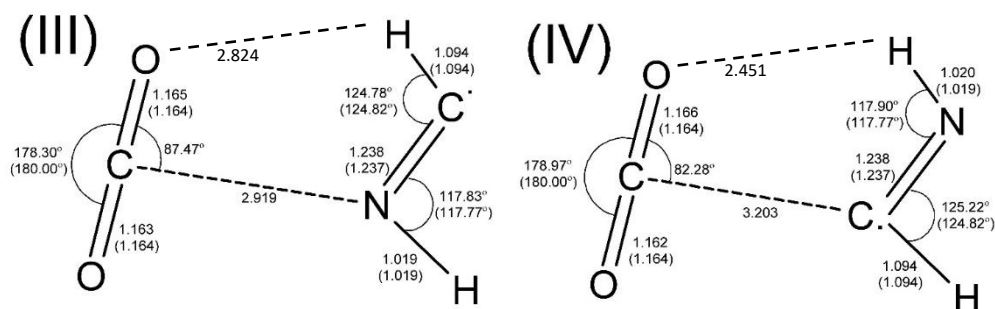


Рисунок 8 – Оптимизированные геометрии (III) N-связанного и (IV) C-связанного комплексов *транс*-HCNH...CO₂. Длины связей указаны в ангстремах (в скобках приведены значения для мономеров).

Раздел 4.2.1 посвящен идентификации комплекса HCN...CO в осажденных образцах HCN(DCN)/CO/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr и Xe). Ряд новых полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых систем был отнесен к комплексам HCN...CO (Рисунок 9). Сдвиги полос поглощения комплексов HCN...CO и DCN...CO относительно мономеров в матрице представлены в таблице 2. Согласно данным квантово-химических расчетов на уровне CCSD(T)/L2a_3, энергии взаимодействия в комплексах (V) и (VI), представленных на рисунке 10, с учетом поправок ZPVE+BSSE составляют 1,01 и 0,52 ккал/моль, соответственно. На основании сопоставления экспериментальных сдвигов полос поглощения с данными расчетов комплексу HCN...CO в матрицах была приписана структура (V).

В криптоновых и ксеноновых образцах также наблюдались очень слабые полосы поглощения, предварительно отнесенные к комплексам CO с димерами HCN или более крупными ассоциатами.

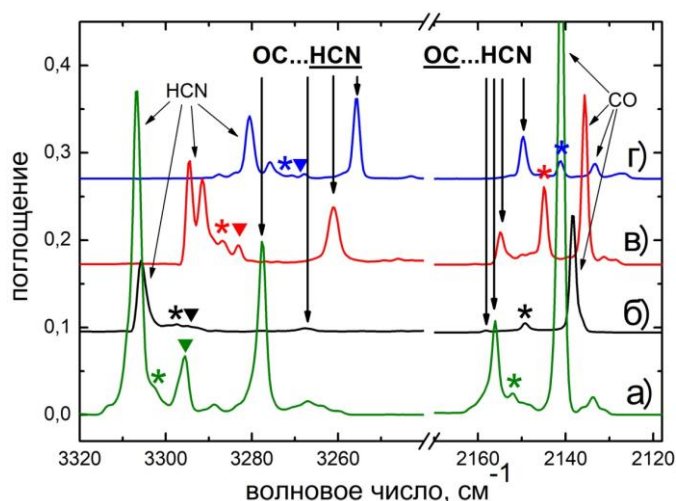
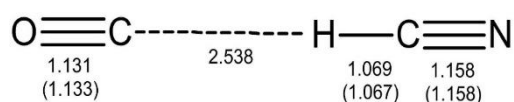


Рисунок 9 – Фрагменты ИК-спектров осажденных образцов в разных матрицах: (а) HCN/CO/Ne, (б) HCN/CO/Ar, (в) HCN/CO/Kr и (г) HCN/CO/Xe, 5 К. Соотношение компонентов 1/1/1000. Полосы поглощения CO...H₂O и HCN...H₂O отмечены звездочками, (HCN)_n отмечены треугольниками.

(V)



(VI)

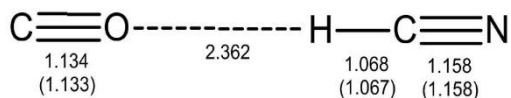


Рисунок 10 – Оптимизированные геометрии комплексов HCN...CO. Длины связей указаны в ангстремах (в скобках приведены значения для мономеров).

Таблица 2 – Сдвиги максимумов экспериментальных полос поглощения комплексов HCN...CO и DCN...CO относительно мономеров HCN, DCN и CO и рассчитанные (CCSD(T)/L2a_3) сдвиги, см⁻¹.

	Ne	Ar	Kr	Xe	Расч. сдвиг (V)	Расч. сдвиг (VI)
HCN...CO						
C-H вал.	-29,5	-38,3	-33,8	-24,3	-33,3	-10,2
H-C-N деф.	+29	+32	+31,4	+29,9	+42,1	+25,1
C-O вал.	+15	+20	+19,5	+16,7	+17,6	-8,1
DCN...CO						
D-H вал.	-15,6		-18		-18	-6,4
D-C-N деф.	+20,0		+21,3		+26	+15,7

В разделе 4.2.2 обсуждается получение и идентификация комплекса HNC...CO в матрицах твердых благородных газов. Скорость расходования комплекса ОС...HCN при радиолизе намного выше, чем HCN. Молекула CO устойчива к радиолизу в матрицах. В ИК-спектрах образцов HCN(DCN)/CO/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr и Xe) после облучения, помимо CN и HNC, наблюдались новые полосы поглощения, отнесенные к комплексам HNC...CO и DNC...CO (Рисунок 11). Сдвиги полос поглощения комплексов относительно мономеров в матрице представлены в таблице 3. Кривые накопления комплексов проходят через максимум при относительно малых дозах, что объясняется высокой скоростью конверсии комплексов HCN...CO.

Квантово-химические расчеты (CCSD(T)/L2a_3) предсказывают существование трех стабильных форм комплекса HNC...CO (Рисунок 11). Рассчитанные энергии взаимодействия с учетом поправок ZPVE+BSSE в комплексах (VII) и (VIII) составляют 1,87 и 0,88 ккал/моль, соответственно. Значительно меньшая энергия взаимодействия (0,39 ккал/моль) предсказана для комплекса (IX). Из сравнения экспериментальных данных с результатами расчета (Таблица 3) видно, что

экспериментальные результаты по значениям сдвигов частот колебаний лучше всего описываются расчетными данными для комплекса (VII).

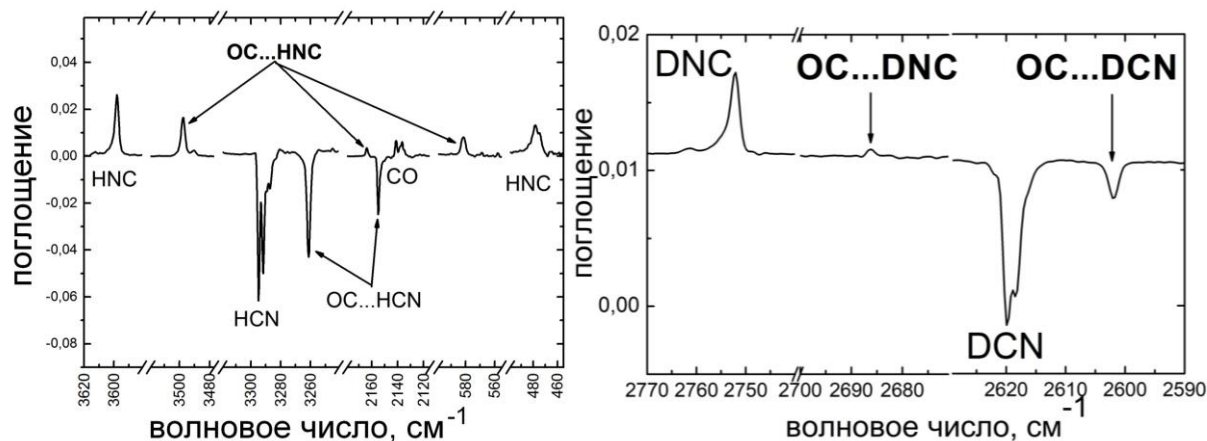
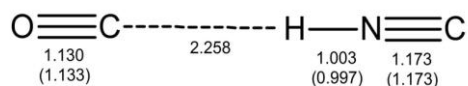
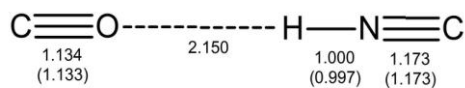


Рисунок 10 – а) Фрагмент разности ИК-спектров образца HCN/CO/Kr 1/1/1000 после осаждения и радиолиза. б) Фрагмент разности ИК-спектров образца DCN+HCN/CO/Kr 1/1/1000 после осаждения и радиолиза.

(VII)



(VIII)



(IX)

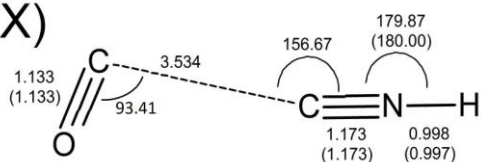


Рисунок 11 – Оптимизированные геометрии комплексов HNC...CO. Длины связей указаны в ангстремах (в скобках приведены значения для мономеров).

Таблица 3 – Сдвиги максимумов экспериментальных полос поглощения комплексов HNC...CO и DNC...CO относительно мономеров HNC, DNC и CO и рассчитанные (CCSD(T)/L2a_3) сдвиги, см⁻¹.

	Ne	Ar	Kr	Xe	Расч. сдвиг (VII)	Расч. сдвиг (VIII)
HNC...CO						
H-C-N деф.	+95,7		+102		+137,1	+73,3
C-N вал.	+1,6	+3	+3	+2	+1,3	+4,2
C-O вал.	+24	+29	+27,5	+25	+26,5	-10,1
N-H вал.	-100	-118	-100	-77	-107	-35
DNC...CO						
D-H вал.	-65		-66		-69,7	-24

В разделе 4.3 обобщенно рассматривается влияние комплексообразования на радиолиз HCN и последующие термические реакции. Присутствие CO₂ в системе не оказывало существенного влияния на распределение каналов радиолиза HCN. Однако в случае комплексообразования HCN с инертной по отношению к радиолизу молекулой CO наблюдаются весьма нетривиальные эффекты. Во-первых, комплекс HCN...CO существенно более чувствителен к радиолизу, чем изолированная молекула HCN. Во-вторых, вклад канала диссоциации HCN на CN и H значительно снижается в присутствии CO (Рисунок 12). Таким образом, комплексообразование с CO способствует осуществлению изомеризации HCN в HNC, и частично подавляет разложение с образованием радикалов CN и H. В этом случае существенным дополнительным продуктом радиолиза является комплекс HNC...CO, образующийся в результате радиационно-индуцированной изомеризации комплекса HCN...CO. Фактически это означает, что комплексообразование с CO избирательно катализирует радиационно-индуцированную изомеризацию молекул HCN при низких температурах.

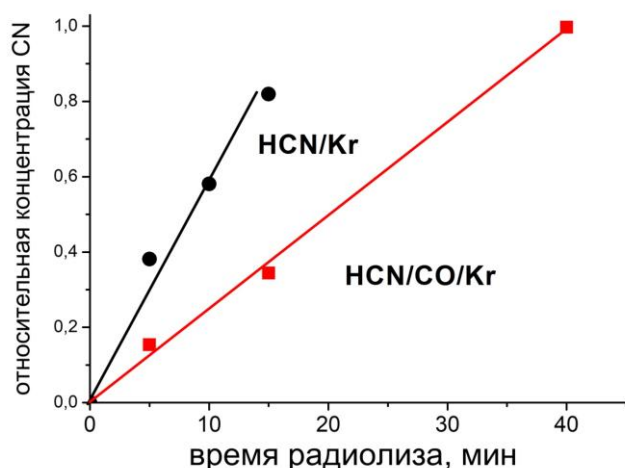


Рисунок 12 – Кривые образования радикала CN в системах HCN/Kr (1/1000) и HCN/CO/Kr (1/1/1000). Значения нормированы на толщину образца.

Пострадиационные термические реакции подробно изучались в образцах HCN/CO₂/Ng. Несмотря на то, что расчеты предсказывают существование устойчивого комплекса HCrCN...CO₂, в присутствии CO₂ в ИК-спектрах не появляются новые полосы поглощения с характерным для подобных комплексов сдвигом в высокочастотную область относительно колебаний H-Kr. В то же время, в матрицах образуется сопоставимое количество изолированного радикала *транс*-HCNH и комплекса *транс*-HCNH...CO₂. Выход образования радикала H₂CN также не зависит от присутствия в системе CO₂. В системе HCN/CO/Ng существенно снижается выход продуктов реакций атомов H с молекулами HCN и радикалами CN,

поскольку существенная доля радиационно-индуцированных атомов водорода расходуется на реакцию с CO ($H + CO \rightarrow HCO$).

В целом, можно заключить, что комплексы HCN с CO и CO₂ в матрицах твердых благородных газов эффективно получают методом соосаждения и могут вступать в радиационно-индуцированные реакции с образованием HNC...CO и *транс*-HCNH...CO₂. Продуктов реакций удлинения углеродного скелета при радиоллизе комплексов не наблюдалось. При этом образование слабых межмолекулярных комплексов с CO существенно изменяет соотношение каналов радиоллиза HCN.

Глава 5 посвящена изучению радиационно-химических превращений CH₃CN в матрицах твердых благородных газов. В **разделе 5.1** рассматриваются радиоллиз и последующие термические реакции в осажденных смесях CH₃CN/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr и Xe) с концентрацией 1/1000. В неоновой матрице ацетонитрил разлагается в процессе радиоллиза значительно медленнее, чем в аргоновой, криптоновой и ксеноновой. Тем не менее, оценочные радиационно-химические выходы разложения ацетонитрила в неоне и аргоне (5 молек./100 эВ) значительно выше, чем в криптоне и ксеноне (1,4 молек./100 эВ). Основными продуктами радиоллиза являлись CH₂CNH, CH₂NCH, CH₃NC, CH₂CN и CH₂NC (Рисунок 13), кроме того, в некоторых матрицах наблюдались следовые количества CHCN, HCN, HNC и CH₃.

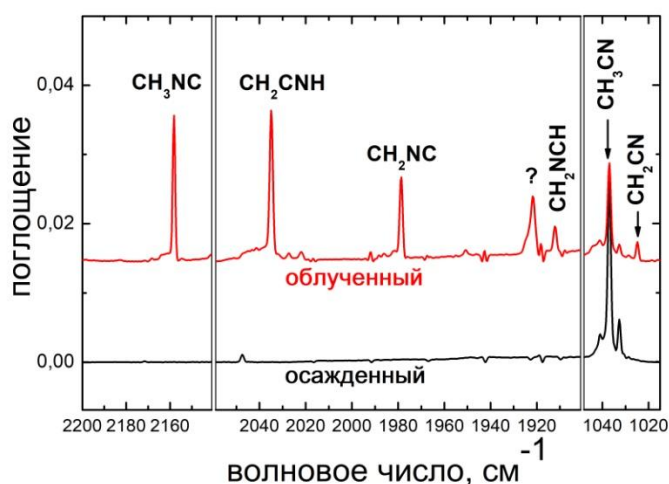


Рисунок 13 – Фрагменты ИК-спектров образца CH₃CN/Kr 1/1000 после осаждения и облучения, записанные при 5 К.

Относительные выходы образования первичных продуктов радиоллиза сильно зависят от матрицы. Рисунок 14 иллюстрирует отношение выхода CH₂CNH к CH₃NC на начальном (квазилинейном) участке дозовых зависимостей в изученных матрицах. Эффективность образования CH₂CNH снижается в ряду Ne > Ar > Kr > Xe. Изомеризация CH₃CN в CH₃NC становится преобладающим каналом реакций в ксеноне. Накопление изомеров ацетонитрила замедляется с ростом дозы, и при

конверсии ацетонитрила около 40-50% концентрации CH_2CNH и CH_3NC начинают снижаться. Радикал CH_2NC образуется с индукционным периодом, то есть является продуктом вторичных реакций при радиолизе. Характер накопления CH_2NCH зависит от матрицы. В неоновой и аргонной матрицах он является первичным продуктом (его начальный выход довольно высок, но начинает снижаться уже при малых конверсиях CH_3CN), в то время как в ксеноновой и криптоновой матрицах этот радикал является вторичным продуктом CH_2NCH (образуется с индукционным периодом).

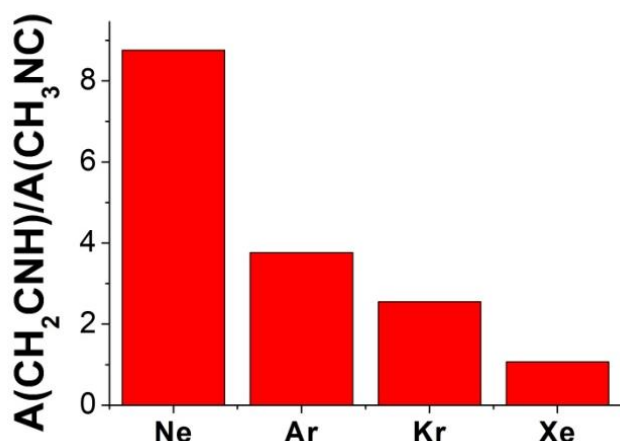
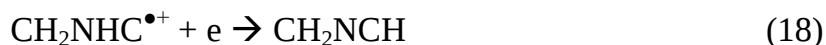
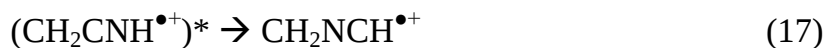
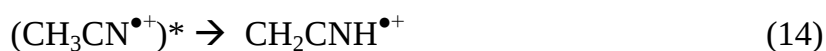


Рисунок 14 – Выходы образования CH_2CNH относительно CH_3NC в результате радиолиза в матрицах Ne, Ar, Kr и Xe (оценены по интегральным интенсивностям полос поглощения колебаний CCN и валентных колебаний NC , соответственно).

В результате отжигов в указанных системах не образуются новые продукты (за исключением HXeH в ксеноне), однако относительные концентрации различных соединений значительно меняются после разогревов. Концентрации CH_2CNH , CH_2NCH и CH_3NC возрастают в интервале температур активации подвижности атомов водорода в матрицах, радикалы CH_2CN и CH_2NC расходятся в процессе разогрева. Концентрация CH_3CN меняется немонотонно из-за протекания конкурирующих реакций образования и разложения.

Обобщенная схема механизмов радиационно-индуцированных реакций в разных матрицах представлена в **разделе 5.2**.

Первичные реакции радиолиза:



Вторичные реакции радиолиза:





Термические реакции атомов водорода:



Ацетонитрил обладает относительно высоким потенциалом ионизации (12,2 эВ), близким к ксенону (12,13 эВ), но меньшим, чем у Kr, Ar и Ne (14; 15,75 и 21,56 эВ, соответственно) [1]. Поэтому перенос заряда от матрицы к молекуле маловероятен в ксеноновой матрице, преобладающим является процесс передачи экситона. В криптоновой, аргоновой и неоновой матрицах, напротив, передача заряда вносит существенный вклад. Кроме того, катион-радикалы, образующиеся в Ar и Ne, должны обладать большой избыточной энергией. На основании экспериментальных данных, а также расчетов относительных энергий образования катион-радикалов $\text{CH}_3\text{CN}^{\bullet+}$, $\text{CH}_2\text{CNH}^{\bullet+}$, $\text{CH}_3\text{NC}^{\bullet+}$ и $\text{CH}_2\text{NCH}^{\bullet+}$ [2], были предложены механизмы образования изомеров CH_3CN в матрицах. Согласно предложенной в работе схеме кетенимин (CH_2CNH) образуется по ионному каналу, а CH_3NC – по экситонному. В матрицах Ne и Ar изомер CH_2NHC является продуктом реакций возбужденных КР, а в матрицах Kr и Xe образуется из возбужденных состояний CH_3NC . Радикалы CH_2CN и CH_2NC получаются при диссоциации возбужденных молекул ацетонитрила и его изомеров. Термические реакции атомов водорода приводят преимущественно к их рекомбинации с радикалами с образованием изомеров CH_2CNH , CH_2NCH и CH_3NC .

На основании проведенных исследований можно заключить, что механизмы передачи энергии оказывают существенное влияние на процессы радиолиза ацетонитрила. При этом реакции, наблюдавшиеся в матрицах твердых благородных газов, на качественном уровне отличаются от процессов, наблюдавшихся в молекулярных чистых и смешанных льдах ацетонитрила [3-6].

В главе 6 проведен обобщенный анализ основных результатов, полученных в работе. В ходе работы метод матричной изоляции был впервые систематически использован для изучения первичных радиационно-химических превращений молекул HCN и CH_3CN при низких температурах. Использование ряда различных

матриц твердых благородных газов в качестве сред для передачи энергии рентгеновского излучения и стабилизации интермедиатов позволило установить механизмы первичных радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул и получить информацию о влиянии на них слабых межмолекулярных взаимодействий.

В разделе 6.1 проанализированы общие закономерности и особенности радиолиза изолированных молекул HCN и CH₃CN в матрицах твердых инертных газов. Молекулы HCN и CH₃CN характеризуется высокой радиационной чувствительностью в условиях матричной изоляции. При этом в случае CH₃CN/Ng было обнаружено явное влияние матрицы, как на эффективность разложения исходных молекул, так и на относительные выходы продуктов радиолиза. В неоновой, аргоновой и криптоновой матрицах основной механизм передачи энергии связан с переносом «дырки», в то время как в ксеноне реализуется экситонный механизм. В целом, можно заключить, что матричные эффекты в радиационно-индуцированных превращениях изолированных молекул, связанные со спецификой процессов передачи энергии, более ярко проявляются для относительно сложных молекул (например, ацетонитрила), для которых возможны различные каналы изомеризации и диссоциации из различных состояний.

В разделе 6.2 рассматривается влияние комплексообразования на радиационно-химические превращения HCN. Комплексы HCN...CO₂ и HCN...CO были впервые получены и охарактеризованы в условиях матричной изоляции. В результате радиолиза обоих комплексов не наблюдается появления продуктов, содержащих новые C-C (или C-N) связи, то есть реакции синтеза не происходят. В то же время при радиолизе комплекса HCN...CO образуется изомерный ассоциат HNC...CO. В облученных системах HCN/CO₂/Ar и HCN/CO₂/Kr после разогрева образуется новый радикал-молекулярный комплекс - *транс*-HCNH...CO₂. Комплексообразование с молекулами CO₂ и CO по-разному сказывается на радиолизе HCN, причем это различие не коррелирует с прочностью комплексов в основном состоянии. Образование комплекса с молекулой CO₂ не оказывает существенного влияния на направление радиолиза HCN, в то время как комплексообразование с CO приводит к заметному перераспределению каналов деградации HCN в процессе радиолиза.

В заключительном разделе 6.3 обсуждаются некоторые возможные следствия результатов, полученных в настоящей работе, для радиационной химии и

астрохимии. В частности, как показано в данной работе, $\text{HCN}\cdots\text{CO}$ является единственным комплексом, который катализирует изомеризацию HCN в низкотемпературном окружении. Этот результат может иметь определенное значение для решения проблемы происхождения HNC в космическом пространстве. Потенциальное значение проведенных исследований радиолиза CH_3CN в матрицах твердых благородных газов для астрохимии связано в первую очередь с установлением возможных механизмов первичных превращений возбужденных и ионизированных молекул простых нитрилов при низких температурах.

В целом, можно ожидать, что дальнейшее развитие «лабораторной астрохимии» должно быть связано с установлением механизма всей цепочки последовательных радиационно-индуцированных превращений ключевых молекул (в том числе, протекающих через стадию образования межмолекулярных и радикал-молекулярных комплексов), и исследования с использованием матричной изоляции могут сыграть важную роль в решении этой проблемы.

Основные результаты и выводы

1. Обнаружено, что радиолиз изолированных молекул HCN в матрицах твердых благородных газов под действием рентгеновского излучения протекает с высокой эффективностью во всех матрицах. Особенности передачи энергии от матрицы к молекуле (ионный или экситонный каналы) не влияют на соотношение основных продуктов радиолиза (HNC, CN и H). Полученные результаты свидетельствуют о возможности эффективных радиационно-индуцированных превращений молекул HCN в астрохимических льдах при крайне низких температурах.

2. Определены параметры ЭПР-спектров и температуры активации вращения радикалов CN и H₂CN в матрицах Ar, Kr и Xe. На основании сопоставления экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов, установлено, что радикал HCNH стабилизируется в матрицах твердых благородных газов в виде *транс*-конформера, уточнены ИК-спектроскопические характеристики этого радикала.

3. Впервые получены и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии комплексы HCN...CO₂, HCN...CO, HNC...CO и *транс*-HCNH...CO₂ в матрицах твердых благородных газов. Экспериментально определенные частоты колебаний в комплексах находятся в согласии с данными квантово-химических расчетов; определены расчетные энергии комплексообразования.

4. Показано, что комплексообразование с CO₂ не влияет на соотношение каналов радиолиза HCN, в то время как при образовании комплекса HCN...CO существенно увеличивается эффективность изомеризации HCN с образованием HNC и снижается относительный выход диссоциации на CN и H.

5. Показано, что матрица оказывает значительное влияние на направление и эффективность радиационно-химических превращений изолированных молекул CH₃CN. Установлено, что основным продуктом изомеризации ацетонитрила в условиях передачи энергии рентгеновского излучения по ионному механизму (неоновая и аргоновая матрицы) является кетенимин (CH₂CNH), в то время как при экситонном механизме передачи энергии (ксеноновая матрица) преобладает образование изонитрила (CH₃NC). Предложена обобщенная схема радиолиза ацетонитрила в различных матрицах твердых благородных газов.

Список используемой литературы

1. Jonson, R.D. 2011. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database; 101, NIST Standard Reference Database Number, Release 17b, September 2015, Editor: Russel D. Johnson III, [Http://cccbdb.nist.gov.br/](http://cccbdb.nist.gov.br/). (101):2011. Retrieved (<http://cccbdb.nist.gov>).
2. Choe J.C. Isomerization and dissociation of the acetonitrile molecular cation // Int. J. Mass. Spectrom. 2004. - Vol. 235. - N. 1. - P. 15-23.
3. Hudson R.L., Moore M.H. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: Formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles // Icarus. 2004. - Vol. 172. - N. 2. - P. 466-478.
4. Hudson R.L., Moore M.H., Dworkin J.P., Martin M.P., Pozun Z.D. Amino Acids from Ion-Irradiated Nitrile-Containing Ices // Astrobiology. 2008. - Vol. 8. - N. 4. - P. 771-779.
5. Abdulgalil A.G.M., Marchione D., Thrower J.D., Collings M.P., McCoustra M.R.S., Islam F., Palumbo M.E., Congiu E. and Dulieu F. Laboratory studies of electron and ion irradiation of solid acetonitrile (CH_3CN) // Phil. Trans. R. Soc. A. 2013. - Vol. 371. - P. 20110586.
6. Danger G., Bossa J.-B., de Marcellus P., Borget F., Duvernay F., Theule P., Chiavassa T., and d'Hendecourt L. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile // Astron. Astrophys. 2011. - Vol. 525. - P. A30.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в WoS и Scopus

1. **Kameneva S.V.**, Tyurin D.A., Nuzhdin K.B., Feldman V.I. Matrix isolation and ab initio study on HCN/CO₂ system and its radiation-induced transformations: Spectroscopic evidence for HCN...CO₂ and *trans*-HCNH...CO₂ complexes // J. Chem. Phys. 2016. – Vol. 145. – P. 214309(1-9).

2. **Kameneva S.V.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices // Radiat. Phys. Chem. 2016. – Vol. 124. – P. 30-37.

3. **Kameneva S.V.**, Volosatova A.D., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of isolated CH₃CN molecules in noble gas matrices // Radiat. Phys. Chem. 2017. – Vol. 141. – P. 363-368.

4. **Kameneva S.V.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Characterization of the HCN...CO complex and its radiation-induced transformation to HNC...CO in cold media: an experimental and theoretical investigation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. – Vol. 19. – P. 24348-24356.

Тезисы конференций

1. **Kameneva S.V.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. 2016. Radiation-chemistry of HCN-CO₂-noble gas systems at low temperatures // Chemistry and Physics at Low Temperatures Biarritz, France, 2016, p. 87-87.

2. **Kameneva S.V.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices // 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Balatonalmadi, Hungary, 2015.

3. **Kameneva S.V.**, Feldman V.I., Tyurin D.A., 2014. Radiation-induced transformations of HCN in solid krypton // Chemistry and Physics at Low Temperatures, Suzdal, Russia, 2014, p. 51-51.

4. Фельдман В.И., Рязанцев С.В., **Каменева С.В.**, Тюрин Д.А., Ширяева Е.С., Саенко Е.В. Модельные исследования радиационно-химических превращений малых молекул, представляющих интерес для астрохимии и атмосферной химии // VI Всероссийская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва, Россия, 2015.

5. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., **Kameneva S.V.**, Shiryayeva E.S., Saenko E.V., Tyurin D.A. Matrix isolation studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical interest and their complexes // Chemistry and Physics at Low Temperatures, Biarritz, France, 2016, p.67-67.

6. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V., **Kameneva S.V.**, Shiryayeva E.S. The radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest // 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Balatonalmadi, Hungary, 2015.