

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Волосатова Анастасия Дмитриевна

**Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и эволюции молекул
простых нитрилов и их возможная роль в холодных астрохимических
превращениях**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Фельдман Владимир Исаевич

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

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

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

Федосеев Глеб Сергеевич,
кандидат физико-математических наук,
УрФУ им. первого президента России Б.Н.
Ельцина, научная лаборатория астрохимических
исследований, ведущий научный сотрудник

Дмитриев Юрий Анатольевич
доктор физико-математических наук, доцент
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, лаборатория атомной
радиоспектроскопии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «23» декабря 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

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»: <https://istina.msu.ru/dissertations/504329435/>

Автореферат разослан «___» ноября 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.3,
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Азотсодержащие органические соединения играют критически важную роль в предбиологической эволюции вещества, протекающей в космическом пространстве. В связи с этим вопрос о механизме их образования и возможных превращений в условиях действия излучений различной энергии при низких температурах приобретает большое значение для астрохимии и является предметом экспериментальных и теоретических исследований на протяжении многих лет. Опубликовано достаточно большое число работ, посвященных обнаружению, спектроскопии, а также составу продуктов фотолиза и радиолiza различных азотсодержащих молекул – нитрилов, аминов, амидов и аминокислот. Среди указанных соединений простые нитрилы занимают особое место, поскольку они в определённой степени выполняют роль «промежуточного звена» между простыми неорганическими молекулами и сложными органическими (в том числе – биологически важными) соединениями; в этой связи неудивительно, что нитрилы были предметом значительного числа исследований. Однако в большинстве экспериментальных исследований за рамками рассмотрения, как правило, остаётся вопрос о механизме и элементарных стадиях фото- и радиационно-индуцированных реакций. Обычно в лабораторной астрохимии радиолiz и фотолиз изучают в так называемых «модельных льдах», которые с большей или меньшей достоверностью воспроизводят реальный состав «космических» (межзвёздных, кометных и планетных) льдов. В таких условиях получение информации о структуре и спектроскопических характеристиках интермедиатов, кинетике реакций с их участием в сложных многокомпонентных системах представляет собой трудную, а зачастую и невыполнимую, задачу. Теоретические исследования (квантово-химические расчёты и кинетическое моделирование) позволяют отчасти решить эту проблему – с их помощью, в принципе, можно предсказать вероятные пути протекания реакций. Но при этом важно понимать, что квантово-химические расчёты практически всегда выполняются для изолированных молекул в газовой

фазе и не учитывают влияние среды, а для формально-кинетического моделирования редко известны точные константы скоростей возможных многоканальных процессов, что приводит не только к неизбежному появлению большого числа подгоночных параметров, но и к принципиальной неоднозначности решений. Особо следует отметить, что моделирование, как правило, проводится на потенциальной поверхности основного электронного состояния (реже – с учётом низших возбуждённых состояний), а сложная химическая динамика первичных радиационно-индуцированных интермедиатов (ионных и нейтральных) остаётся за рамками рассмотрения.

В такой ситуации в качестве связующего звена между теоретическими исследованиями и экспериментальным моделированием космических льдов может выступать метод матричной изоляции. Матричная изоляция успешно применяется для изучения фотохимических и радиационно-химических превращений с целью получения информации о постадийных механизмах данных превращений. Условия эксперимента позволяют исключить вторичные термические реакции, а также обеспечивают надёжную идентификацию отдельных молекул, радикалов и межмолекулярных комплексов (последние можно рассматривать в качестве «строительных блоков» в процессах холодного астрохимического синтеза). В то же время они дают уникальную возможность для получения информации о влиянии физических характеристик химически инертной среды на эффективность и направление превращений первичных ионизированных и возбуждённых молекул. Такой подход в последние годы активно развивается в лаборатории химии высоких энергий химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В настоящей работе данный подход впервые использован для систематического экспериментального моделирования процессов синтеза и радиационно-индуцированной эволюции молекул простых нитрилов.

Цель и задачи работы

Цель работы состоит в установлении возможных механизмов радиационно-химических превращений и радиационно-индуцированного синтеза молекул ацетонитрила и пропилового нитрила, изолированных в

низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, а также в получении новой информации о спектроскопии, структуре и свойствах интермедиатов изучаемых радиационно-индуцированных превращений. Ввиду этого в настоящей работе поставлены следующие основные задачи:

1. Определить состав и спектроскопические свойства интермедиатов и продуктов радиационно-химических превращений изолированных молекул ацетонитрила и пропиолового нитрила в широком диапазоне поглощённых доз, а также исследовать влияние матрицы на эффективность и направление изучаемых радиационно-индуцированных превращений.
2. Получить информацию о колебательных спектрах комплексов $C_2H_2 \cdots NH_3$, $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_6 \cdots HCN$, $CH_4 \cdots HCN$ и $CH_3CN \cdots H_2O$ и продуктов их радиационно-химических превращений в условиях матричной изоляции.
3. На основе полученных данных проанализировать возможные механизмы радиационно-индуцированного синтеза и деградации простых нитрилов в астрохимических средах.

Объектом исследования являются молекулы ацетонитрила и пропиолового нитрила и межмолекулярные комплексы $C_2H_2 \cdots NH_3$, $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_6 \cdots HCN$, $CH_4 \cdots HCN$ и $CH_3CN \cdots H_2O$, изолированные в матрицах твёрдых благородных газов при криогенных температурах, а **предметом исследования** – радиационно-индуцированные превращения данных молекул и комплексов в условиях матричной изоляции.

Методология и методы исследования

Методология работы состояла в использовании метода матричной изоляции в сочетании с квантово-химическими расчетами для изучения механизмов радиационно-индуцированных превращений ацетонитрила, его комплекса с водой, пропиолового нитрила и ряда других комплексов азотсодержащих молекул, изолированных в химически инертных твёрдых матрицах при криогенных температурах. В качестве матричных веществ использовались различные благородные газы (Ne, Ar, Kr и Xe), что позволяет

извлечь информацию о влиянии основных физических характеристик среды на наблюдаемые радиационно-химические превращения. Образцы готовились посредством осаждения заранее приготовленной газовой смеси исследуемого соединения (или обоих компонентов комплекса) и избытка благородного газа. Для изучения радиационно-индуцированных процессов в исследуемых образцах использовалось рентгеновское излучение, в ряде случаев исследовались фотохимические превращения продуктов радиолиза под действием света в видимой и ближней УФ области. Идентификация продуктов и интермедиатов выполнялась с помощью ИК спектроскопии. Квантово-химические расчёты структуры, энергии и ИК спектроскопических характеристик исходных комплексов, интермедиатов и продуктов реакций проводились на уровне MP2 и CCSD(T).

Научная новизна

В работе получены следующие новые результаты:

1. На основании систематических исследований радиационно-химических превращений молекул ацетонитрила и пропилового нитрила в широком диапазоне поглощённых доз определены основные продукты их эволюции в инертных матрицах при криогенных температурах.
2. Впервые показано, что радиационно-индуцированные превращения комплексов $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_6 \cdots HCN$, $CH_4 \cdots HCN$ в условиях матричной изоляции могут приводить к синтезу молекул простых нитрилов непосредственно при температурах ниже 10 К, а радиационно-химические превращения комплекса $CH_3CN \cdots H_2O$ в подобных условиях приводят к синтезу ацетимидной кислоты и ацетамида.
3. В результате экспериментально-теоретических исследований впервые охарактеризован межмолекулярный комплекс $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$, который получается в результате низкотемпературного радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots NH_3$ в матрицах, и обнаружено образование соединений со связью C–N при глубоких превращениях указанного межмолекулярного комплекса.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученная информация об интермедиатах, продуктах и механизмах радиационно-химических превращений изолированных молекул простых нитрилов и ряда межмолекулярных комплексов представляет существенный интерес для моделирования холодных астрохимических процессов, которые могут протекать во внеземных льдах. Кроме того, полученные данные об интермедиатах и продуктах радиолиза, а также о влиянии матрицы и слабых межмолекулярных взаимодействиях на протекающие радиационно-индуцированные процессы представляют самостоятельную научную ценность для радиационной химии и ряда других областей физической химии и химической физики.

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулы ацетонитрила в условиях матричной изоляции претерпевают последовательное радиационно-индуцированное дегидрирование до радикалов $\text{CCN}^\bullet$ и $\text{CNC}^\bullet$, которые могут вступать во взаимные фотопревращения. В аналогичных условиях молекулы пропиолового нитрила претерпевают процессы дегидрирования и фрагментации углеродного скелета.
2. Радиолиз комплексов $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdots \text{HCN}$ при криогенных температурах приводит к синтезу ряда C_3 нитрилов и изонитрилов, а в результате радиолиза комплекса $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ образуются ацетонитрил и изоацетонитрил.
3. В результате радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$ образуется радикал-молекулярный комплекс $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^\bullet$, который, вероятно, является важным интермедиатом в «синтетической» химии, протекающей в этой системе.
4. Радиолиз комплекса $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов приводит к образованию продуктов синтеза (ацетимидная кислота, ацетамид), а также гидроксиацетонитрила и ацетонитрил-N-оксида.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчёты проведены к.х.н. И.С. Сосулиным и аспирантом П.В. Засимовым с использованием программного обеспечения, разработанного к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад А.Д. Волосатовой является основополагающим.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современного оборудования и квантово-химических расчётов и подтверждается взаимной согласованностью результатов экспериментальных и теоретических методов, использованных в этой работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей диссертационной работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. Также достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах и обсуждением на международных и всероссийских научных конференциях.

Апробация результатов исследования

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: XXXV и XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пос. Поведники, Московская обл. Мытищинский район, Россия, 2018 и 2019 (устные доклады), 13th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP), Москва, Россия, 2018 (стендовый доклад), 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Шиофок, Венгрия, 2019 (стендовый доклад), XXIX Баховские чтения по радиационной химии, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 2019 (устный доклад), XXXIII Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе, сан. Маяк, Россия, 2021 (стендовый доклад), The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry, Франция, 2022 (устный и стендовый доклады).

Публикации по теме диссертации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 8 публикациях, из них:

5 статей в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. — «Физическая химия» и 3 публикации в сборниках материалов и тезисов всероссийских и международных конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), методики эксперимента и квантово-химических расчётов (глава 2), изложения и обсуждения полученных результатов (главы 3 и 4), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 257 наименований, и 3 приложений. Материалы диссертационной работы изложены на 154 страницах, содержат 39 рисунков и 14 таблиц.

Общее содержание работы

Введение

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

Обзор литературы, представленный в **главе 1**, содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** изложены основы метода матричной изоляции и общие принципы использования этого метода для моделирования предбиологической молекулярной эволюции в космическом пространстве. В **разделе 1.2** рассматриваются структура и механизмы фотохимических и радиационно-химических превращений простых нитрилов (HCN , CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, ненасыщенные нитрилы) в газовой, жидкой и твёрдой фазах, в смешанных льдах и в матрицах твёрдых благородных газов. **Раздел 1.3** посвящён механизмам синтеза сложных азотсодержащих молекул в космическом пространстве, а

именно, нитрилов, аминов, амидов, аминокислот, азотистых органических оснований. В разделе 1.4 приводится обобщение результатов литературного обзора и формулировка задач работы.

Методика эксперимента

В главе 2 приведена методика экспериментов [1, 2] и дано описание квантово-химических расчётов. Экспериментальные исследования выполнены с использованием классического варианта метода матричной изоляции в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Методика эксперимента включает в себя приготовление газовых смесей необходимой концентрации,¹ осаждение их на охлаждаемую подложку криостата, облучение сформированной матрицы рентгеновским излучением, и, в ряде случаев, пострadiaционный фотолиз. Исследования матричных образцов проводились с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Для проведения экспериментов использовался криостат для исследований с применением ИК спектроскопии (ИК криостат), разработанный в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова². Все эксперименты проводились в условиях вакуума (при начальном давлении ниже 10^{-4} мм. рт. ст.).

В процессе осаждения поддерживалась определённая заранее заданная температура подложки из КВг, на которую осаждалась приготовленная газовая смесь. Характерная температура осаждения составляла 6–30 К, в зависимости от матрицы и целей эксперимента. Контроль процесса осаждения проводился путём мониторинга полос поглощения в ИК спектре, соответствующих изолированным молекулам изучаемых соединений, толщина образца определялась по интерференционной картине, возникающей в ИК спектре. Толщины образцов, получаемых в исследованиях с применением ИК спектроскопии, составляли 70–100 мкм.

¹ Приготовление газовых смесей проводилось ведущим инженером И.В. Тюльпиной по стандартной манометрической методике.

² Первоначальная версия комплекса криостатов разработана под руководством д.х.н. Ф.Ф. Сухова (2009–2011) и впоследствии модифицирована к.х.н. Д.А. Тюриным (2019–2020).

Радиолиз образцов проводился рентгеновским излучением, которое генерировалось с помощью рентгеновской трубки 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (пиковое полувыврямленное напряжение составляет около 45 кВ, анодный ток – 80 мА). Оценка мощности дозы осуществлялась с использованием ферросульфатного дозиметра (дозиметр Фрикке), пересчет результатов для различных матричных пленок проводился на основании калибровки с использованием расчетов методом Монте-Карло, выполненных к. ф.-м. н. Белоусовым А. В. Усредненные мощности поглощенной дозы, использованные в настоящей работе, составили 15.4 Гр с^{-1} для неона, 38.6 Гр с^{-1} для аргона, 72.9 Гр с^{-1} для криптона и 55 Гр с^{-1} для ксенона. Фотолиз выполнялся в видимой области при помощи узкополосного светодиодного источника Arlight с длиной волны излучения $445 \pm 5 \text{ нм}$, а также в ближней УФ области с использованием ртутной лампы ДКБу-5 (облучатель ОУФ-06 «Солнышко»).

Для регистрации ИК спектров использовали Фурье-ИК спектрометр Bruker Tenzor II, снабженный полупроводниковым детектором МСТ, который охлаждается жидким азотом во время эксперимента. Спектры регистрировали в диапазоне $6500\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} ; усреднение проводили по 500 сканированиям.

Квантово-химические расчёты выполнены к.х.н. И.С. Сосулиным и аспирантом П.В. Засимовым в программном пакете PRIRODA, предоставленном автором к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым. Для расчётов использованы теоретические методы CCSD(T) и MP2 с базисными наборами Lха_3 ($x = 2, 3, 4$); в последнем случае для оптимизации потребления памяти и времени расчёта применялось приближение RI (resolution of identity). Для систем с открытыми оболочками применялись неограниченные варианты соответствующих методов.

Результаты и обсуждение

В главе 3 рассматриваются и обсуждаются радиационно-химические превращения молекул ацетонитрила и пропилового нитрила и комплекса ацетонитрила с водой в матрицах твёрдых благородных газов. **Раздел 3.1** посвящён радиационной химии изолированных молекул CH_3CN и CD_3CN в матрицах твердых инертных газов при 5 К. Основными продуктами,

наблюдаемыми при высокой степени конверсии исходных молекул ацетонитрила (70–90 %, радиоллиз ацетонитрила при более низких степенях конверсии изучался ранее [2]), являются радикалы $\text{CCN}^\bullet$ и $\text{CNC}^\bullet$, образующиеся в результате одно- или двухстадийного дегидрирования радикалов $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ и $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$, соответственно (рисунок 1). Продукты дегидрирования HCCN и HCNC также обнаружены при высоких поглощённых дозах, тогда как продукты фрагментации ($\text{CH}_3^\bullet$, $\text{CN}^\bullet$, HCN и HNC) найдены лишь в незначительных количествах во всём исследованном диапазоне доз.

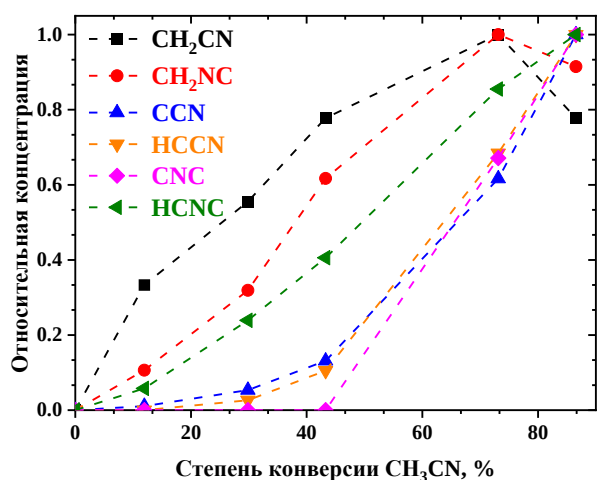


Рисунок 1. Кривые накопления продуктов радиолиза ($\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$, $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$, HCCN , HCNC , $\text{CCN}^\bullet$ и $\text{CNC}^\bullet$) в образце $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Kr}$ (1:1000).

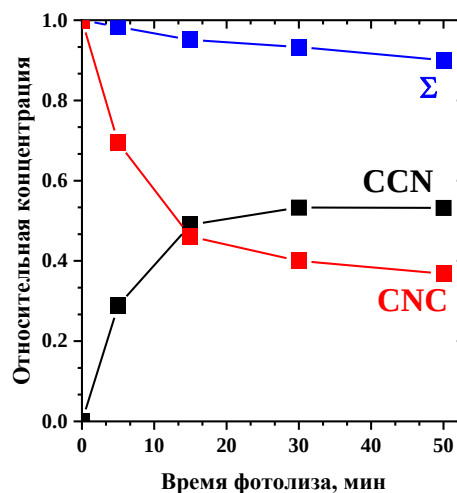


Рисунок 2. Кинетические зависимости относительных концентраций радикалов $\text{CCN}^\bullet$ и $\text{CNC}^\bullet$, а также их суммы в результате УФ фотолиза. Образец $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ar}$ предварительно подвергнут радиолизу в течение 180 минут, а после – фотолизу видимым светом (460–470 нм) в течение 15 минут.

Селективная изомеризация $\text{CCN}^\bullet$ в $\text{CNC}^\bullet$ наблюдается при фотолизе видимым светом (460–470 нм). При УФ фотолизе происходит неполное превращение $\text{CNC}^\bullet$ в $\text{CCN}^\bullet$, что свидетельствует о наличии фотостационарного состояния (рисунок 2), соотношение концентраций $\text{CNC}^\bullet/\text{CCN}^\bullet$ при этом составляет 0.7. Обсуждаются возможности использования полученных данных в астрохимических исследованиях в связи с обнаружением $\text{CCN}^\bullet$ во внеземных объектах.

В разделе 3.2 рассматриваются радиационно-химические превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ в условиях матричной изоляции. Этот межмолекулярный комплекс получен в результате осаждения трёхкомпонентных смесей $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$ (1:2:1000, Ng = Ar, Kr, Xe), однако в Kr и Xe не удалось получить достаточного для изучения количества целевого комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$, в связи с чем основное внимание было уделено результатам, полученным для систем $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. Комплекс $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ был охарактеризован на основании имеющихся литературных данных [3, 4]. Установлено, что в матрицах твёрдых благородных газов комплекс может стабилизироваться в двух формах: структура с водородной связью между азотом CH_3CN и водородом H_2O (I) и структура с водородной связью между водородом CH_3CN и кислородом H_2O (II), причём первая структура, согласно квантово-химическим расчётам [3, 4], является термодинамически более стабильной. Отметим, что структура I преобладает в исследуемых матрицах твёрдых благородных газов, а её вклад увеличивается при отжиге матрицы до температуры 33 К.

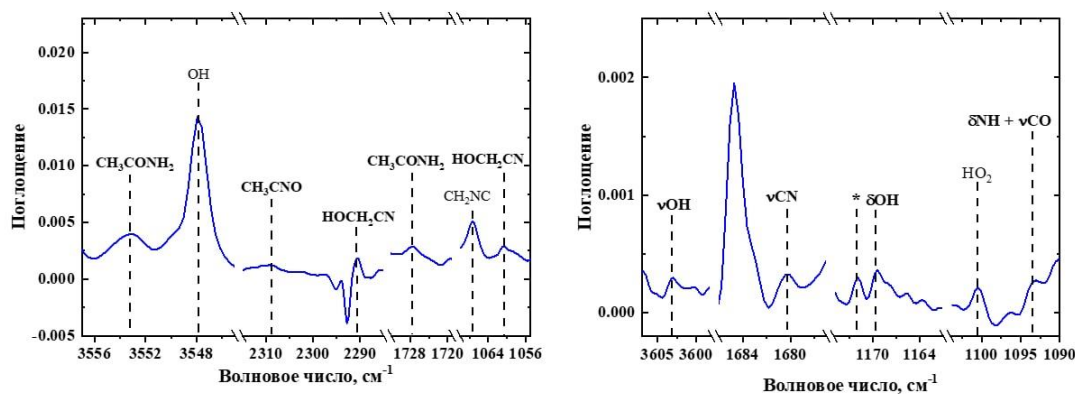


Рисунок 3. Фрагменты разностных ИК-спектров образца $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1:2:1000), облучённого до доз 170 и 68 кГр (левая и правая панели, соответственно). На правой панели приведены полосы поглощения, отнесённые к ацетимидной кислоте. Звёздочкой обозначена полоса неидентифицированного продукта радиолитиза CH_3CN .

Установлено, что в результате радиолитиза комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ получаются ацетамид (CH_3CONH_2), ацетимидная кислота (CH_3COHNH), ацетонитрил-N-оксид (CH_3CNO) и гидроксиацетонитрил (HOCH_2CN);

см. рисунок 3. Эти результаты подтверждаются экспериментами с изотопозамещением ($\text{CD}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$). Обнаружено, что среди четырёх возможных конформеров ацетимидной кислоты в результате радиолиза комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ получается только (s-Z)-(Z) конформер, что, вероятнее всего, связано с геометрией исходного комплекса.

Анализ кривых накопления продуктов радиолиза комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4) показывает, что кривая накопления ацетимидной кислоты имеет явный максимум, в то время как ацетамид накапливается с задержкой. Это может свидетельствовать о том, что ацетимидная кислота является интермедиатом на пути радиационно-химического превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ в ацетамид.

Для понимания роли реакций атомов кислорода с ацетонитрилом были проведены дополнительные эксперименты с другими источниками атомов кислорода, а именно CO_2 и N_2O (рисунок 5). В результате радиолиза систем $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ получаются такие молекулы, как HOCH_2CN и CH_3CNO , в то время как полос поглощения CH_3COHNNH и CH_3CONH_2 не наблюдается (рисунок 5), что указывает на образование ацетимидной кислоты и ацетамида именно из комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$.

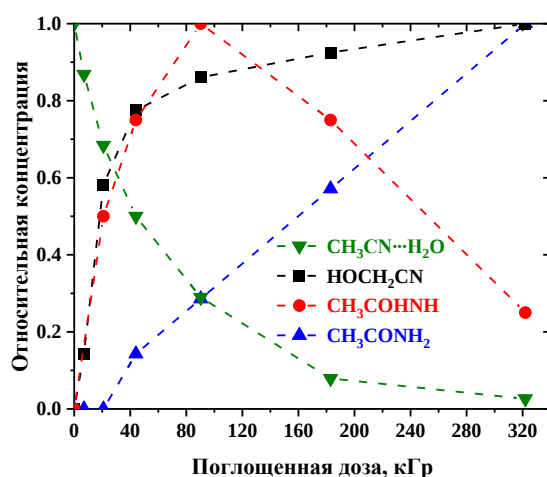


Рисунок 4. Дозовые кривые расхода комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ и накопления основных продуктов его радиолиза CH_3COHNNH , CH_3CONH_2 и HOCH_2CN .

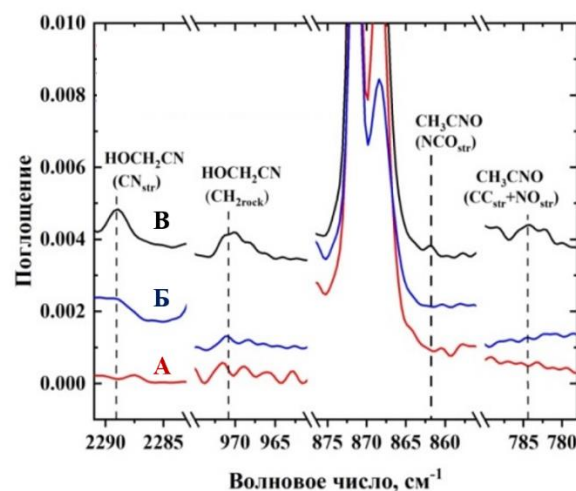


Рисунок 5. Фрагменты разностных ИК спектров образцов (А) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$ (1:1000), (Б) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ и (В) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (1:1:1000), облучённых до дозы примерно 170 кГр.

В заключение этого раздела проводится анализ радиационно-химических превращений, протекающих в матрицах $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, предлагается возможный механизм синтеза ацетамида в данных системах (рисунок 6) и обсуждается потенциальная значимость полученных результатов для астрохимии.

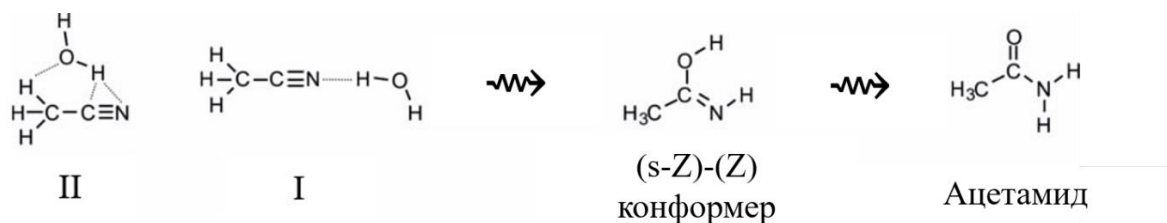


Рисунок 6. Возможный механизм двухстадийного образования ацетамида из комплекса $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$.

В разделе 3.3 рассмотрены радиационно-химические превращения пропилового нитрила. Установлено, что основными продуктами радиолиза $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ являются изомеры пропилового нитрила $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNH}$, продукты дегидрирования CH_2CHCN , CH_2CHNC , HC_3N , а также продукты фрагментации «скелета» – межмолекулярные комплексы $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HNC}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HNC}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CH}_2\text{NH}$.

При анализе кривых накопления продуктов радиолиза пропилового нитрила (рисунки 7 и 8) можно выделить три канала превращений – изомеризация $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, дегидрирование $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ и его изомеров, а также разрыв межуглеродной связи. При больших степенях превращения образуется цианоацетилен.

В разделе 3.4 приводится сравнение радиационной химии изолированных молекул ацетонитрила и пропилового нитрила. Показано, что радиолиз CH_3CN и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, изолированных в матрицах твёрдых благородных газов, приводит к последовательному дегидрированию с образованием $\text{CCN}^\bullet/\text{CNC}^\bullet$ радикалов в случае CH_3CN и HC_3N в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, эти соединения появляются при сравнительно высоких степенях конверсий исходных молекул. Для радикалов $\text{CCN}^\bullet/\text{CNC}^\bullet$ источниками служат радикалы $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ и $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$, дегидрирование которых может происходить как в одну, так и в две стадии (через формирование

HCCN и HCNC) с потерей двух атомов водорода. Для цианоацетилена прекурсором является акрилонитрил, синтез которого возможен по двум путям: из комплекса $C_2H_4 \cdots HCN$, который, в свою очередь, образуется в результате диссоциации пропиолового нитрила, или в две стадии дегидрирования, через промежуточное образование радикалов $CH_3C \cdot HCN$ или $\cdot CH_2CH_2CN$.

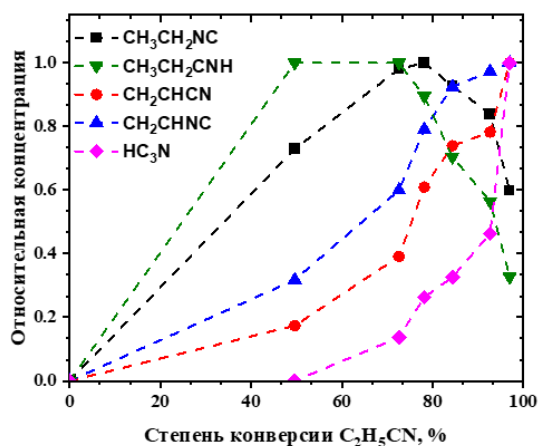


Рисунок 7. Кривые накопления продуктов изомеризации и дегидрирования C_2H_5CN в результате радиолиза C_2H_5CN/Kr .

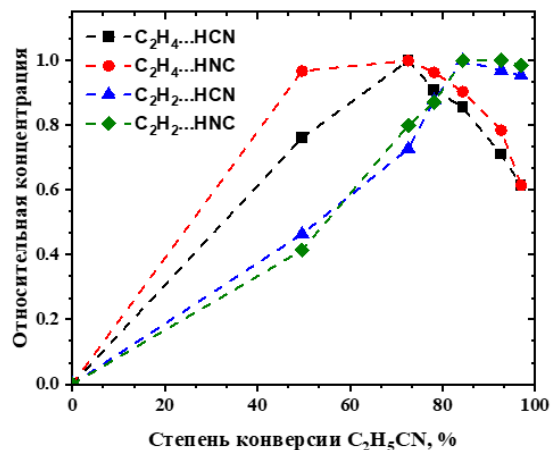


Рисунок 8. Кривые накопления продуктов фрагментации углеродного скелета в результате радиолиза C_2H_5CN/Kr .

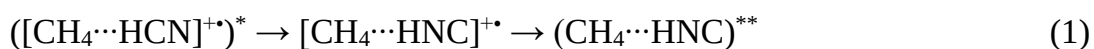
Главным отличием радиолиза пропиолового нитрила от ацетонитрила является наличие эффективного канала фрагментации углеродного «скелета» C_2H_5CN . Уже при сравнительно небольших дозах облучения в ИК спектрах систем C_2H_5CN/Ng наблюдаются межмолекулярные комплексы $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HNC$, $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_2 \cdots HNC$ и $C_2H_2 \cdots CH_2NH$. В случае ацетонитрила наблюдаются лишь следовые количества продуктов скелетной фрагментации (HCN , HNC , $CN \cdot$, $CH_3 \cdot$).

Глава 4 посвящена изучению радиационно-химических превращений комплексов $CH_4 \cdots HCN$, $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_6 \cdots HCN$ и $C_2H_2 \cdots NH_3$, которые, как было обнаружено, приводят к синтезу различных C_2 и C_3 нитрилов.

В **разделе 4.1** рассмотрена радиационная химия комплекса $CH_4 \cdots HCN$. При осаждении смесей состава $CH_4/HCN/Ng$ зафиксированы несколько сравнительно слабых полос поглощения, которые отсутствуют в ИК спектрах двойных систем CH_4/Ng и HCN/Ng (рисунок 9). Эти полосы поглощения

отнесены к комплексу $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ на основании сравнения «комплексно-индуцированных сдвигов» относительно изолированных молекул компонентов с предсказаниями квантово-химических расчётов, проведённых в этой работе. Установлено, что продуктами радиационно-индуцированных превращений комплекса при различных степенях конверсии являются CH_3CN , CH_3NC , CH_2CNH , CH_2NCH , $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$, $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$, CHNC , $\text{CCN}^\bullet$ и $\text{CNC}^\bullet$. Кроме того, в ИК спектрах облучённых образцов $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Kr}$ обнаружены полосы поглощения с максимумом при 3579.7 и 3577.7 см^{-1} в Ar и Kr, соответственно, вероятнее всего, относящиеся к комплексу 1:1 $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$, который образуется в результате радиационно-индуцированной изомеризации комплекса 1:1 $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$. Комплекс $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ был предварительно идентифицирован в этой работе на основании сравнения с данными проведённых квантово-химических расчётов. Эффективность образования $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ существенно снижается при переходе от Ar к Kr, в то время как в Xe не удалось обнаружить полос поглощения в ИК спектре, которые можно было бы отнести к данному межмолекулярному комплексу.

Исходя из анализа дозовых кривых, можно заключить, что первичными продуктами радиолиза являются CH_3CN и CH_3NC . Отношение радиационно-химических выходов ацетонитрила и изоацетонитрила возрастает в ряду $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ (рисунок 10). Сделан вывод, что значимый вклад в образование изоацетонитрила (и, вероятно, комплекса $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$) вносят ионные каналы (реакции 1–4):



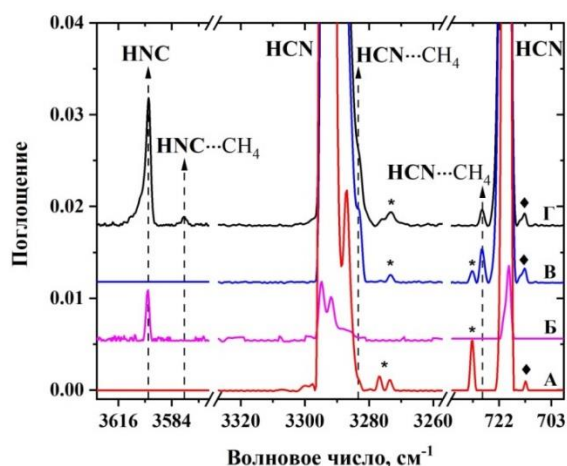


Рисунок 9. Фрагменты ИК спектров образцов: HCN/Kr (1:1000) до и после облучения (А и Б, поглощённая доза – 170 кГр), CH₄/HCN/Kr (3:1:1000) до и после облучения (В и Г, поглощённая доза – 30 кГр). Полосы поглощения димеров HCN отмечены ромбами, комплекса HCN...H₂O – точками.

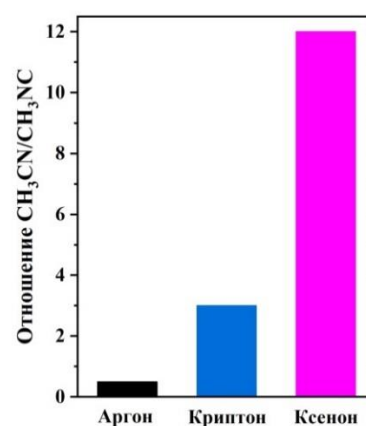


Рисунок 10. Отношение выходов CH₃CN и CH₃NC в образцах CH₄/HCN/Ng (3:1:1000; Ng = Ar, Kr, Xe). Поглощённая доза во всех случаях примерно 70 кГр.

В это же время ацетонитрил, вероятнее всего, образуется по реакции 5 в результате превращения нейтральных возбуждённых состояний исходного комплекса, которые заселяются при передаче возбуждения от матрицы. Эволюция нейтральных возбуждённых состояний исходного комплекса также, вероятно, может приводить к образованию изоацетонитрила (реакция 6), но этот канал менее значим по сравнению с образованием ацетонитрила



Кроме того, возможна радиационно-индуцированная изомеризация ацетонитрила в изоацетонитрил и обратная реакция (реакция 7).



Раздел 4.2 посвящён радиационно-химическим превращениям комплекса C₂H₂...NH₃ в матрицах твёрдых благородных газов. Комплекс C₂H₂...NH₃ (рисунок 11) в исследуемых матрицах охарактеризован на основании имеющихся литературных данных [5, 6], результатов экспериментов с изотопным замещением, а также проведённых в работе квантово-химических

расчётов. В результате радиолиза $C_2H_2/NH_3/Ng$ найдены сигналы таких соединений, как CH_3NC , CH_2CNH , CH_2NCH , $CH_2NC^{\bullet}$, $CCN^{\bullet}$, $CNC^{\bullet}$ и $CN^{\bullet}$. Эксперименты с изотопным замещением подтвердили образование CH_3NC : в ИК спектре облучённого образца $^{13}C_2H_2/NH_3/Ag$ обнаружена полоса поглощения с максимумом при 2123.3 см^{-1} , соответствующая $^{13}CH_3N^{13}C$. Эти соединения содержат как углерод, так и азот, и, поскольку поступательная диффузия молекул ацетилена и аммиака при используемых температурах исключена, можно заключить, что их образование происходит в результате радиолиза комплекса $C_2H_2\cdots NH_3$.

В ИК спектрах облучённых матриц обнаружен ряд ранее неизвестных полос поглощения (рисунок 12), которые в настоящей работе отнесены к радикал-молекулярному комплексу $C_2H_2\cdots NH_2^{\bullet}$ на основании результатов экспериментов с изотопным замещением, кинетических соображений и имеющихся литературных данных [7], а также проведённых в этой работе квантово-химических расчётов.

Таким образом, радиационно-химические превращения комплекса $C_2H_2\cdots NH_3$ в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов приводят к образованию различных синтетических продуктов, а именно C_2 соединений со связью углерод-азот. В этом случае атомы углерода и азота принадлежат разным молекулам (C_2H_2 и NH_3), а связь углерод-азот образуется в результате радиолиза исследуемого межмолекулярного комплекса. Предполагается, что комплекс $C_2H_2\cdots NH_2^{\bullet}$ может быть важным интермедиатом на пути радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_2\cdots NH_3$ в азотсодержащие соединения.

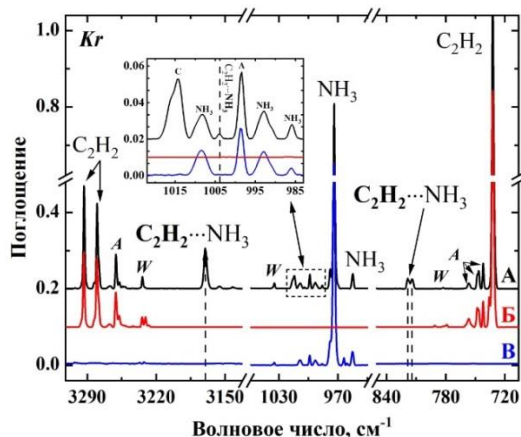


Рисунок 11. Фрагменты ИК спектров осажденных образцов: А – $C_2H_2/NH_3/Kr$, Б – C_2H_2/Kr , В – NH_3/Kr . Сигналы комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $NH_3 \cdots H_2O$ отмечены как «W», сигналы ассоциатов C_2H_2 и NH_3 отмечены как «А».

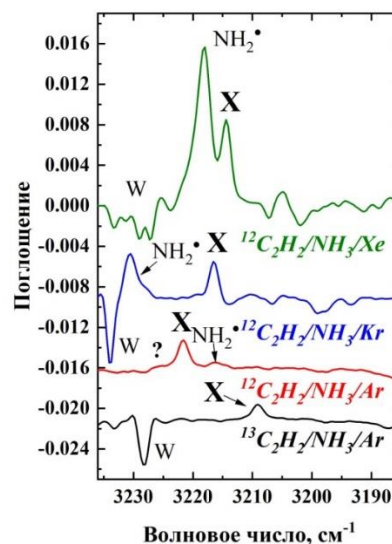


Рисунок 12. Разностные ИК спектры образцов $^{12}C_2H_2/NH_3/Ng$ ($Ng = Ar, Kr$ или Xe 1:3:1000) и $^{12}C_2H_2/NH_3/Ar$ (1:3:1000). Сигналы комплексов $^{12}C_2H_2 \cdots H_2O$ и $NH_3 \cdots H_2O$ отмечены как «W». Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при 3226.6 см^{-1} обозначена вопросительным знаком.

Синтезу азотсодержащих соединений с более длинной углеродной цепью (три атома углерода) путём радиолиза изолированных комплексов $C_2H_n \cdots HCN$ ($n = 2, 4, 6$) посвящён **раздел 4.3**. В ИК спектрах необлучённых образцов $C_2H_n/HCN/Ng$ (1:1:1000; $n = 2, 4, 6$; $Ng = Ar, Kr, Xe$) зарегистрированы новые полосы поглощения, которые относятся к комплексам $C_2H_2 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HCN$ и $C_2H_6 \cdots HCN$. Образование Т-образных комплексов $C_2H_2 \cdots HCN$ и $C_2H_4 \cdots HCN$ в матрице Ag ранее описано в работах [8, 9]. Комплекс $C_2H_6 \cdots HCN$ (рисунок 13) был охарактеризован впервые на основании результатов квантово-химических расчетов, проведённых в данной работе, а также с использованием литературных данных по микроволновой спектроскопии [10].

Система $C_2H_2/HCN/Ng$. После радиолиза осажденных образцов $C_2H_2/HCN/Ng$ в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения акрилонитрила CH_2CHCN , его изомера CH_2CHNC , цианоацетилена HC_3N , HC_2NC , HNC_3 , а

также комплекса $C_2H_2 \cdots HNC$. В ксеноновой матрице полосы поглощения акрилонитрила и HNC_3 не обнаружены.

Система $C_2H_4/HCN/Ng$. В результате радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_4 \cdots HCN$ образуются изомерные комплексы $C_2H_4 \cdots HNC$ и $C_2H_2 \cdots HNC$ (в следовых количествах), а также продукты синтеза – акрилонитрил C_2H_3CN , его изомер C_2H_3NC , CH_3CH_2NC и цианоацетилен. В ксеноновой матрице не наблюдалось полос поглощения акрилонитрила, как и в случае комплекса $C_2H_2 \cdots HCN$.

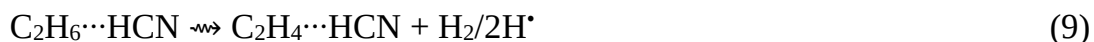
Система $C_2H_6/HCN/Ng$. Радиолит образцов $C_2H_6/HCN/Ng$ ($Ng = Ar, Kr$) приводит к образованию межмолекулярных комплексов $C_2H_4 \cdots HCN$, $C_2H_4 \cdots HNC$ и $C_2H_2 \cdots HNC$, а также синтетических продуктов – C_2H_3CN , C_2H_3NC и CH_3CH_2NC . Были обнаружены новые, ранее не охарактеризованные полосы поглощения в диапазоне волновых чисел, характерном для деформационных колебаний HNC и валентных колебаний связи HN в HNC (рисунок 13). Данные колебания были предположительно отнесены к комплексу $C_2H_6 \cdots HNC$.

Радиационно-химические превращения в этих системах происходят по трём основным направлениям: изомеризация HCN в межмолекулярных комплексах с образованием комплексов с HNC , дегидрирование и «сборка» нитрилов.

Изомеризация может быть формально описана следующей реакцией:

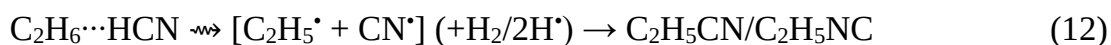
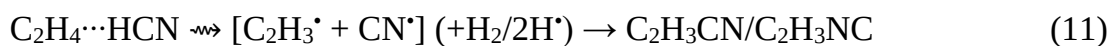
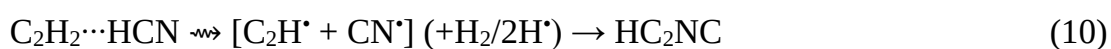


Концентрация комплексов HNC практически линейно возрастает при увеличении поглощённой дозы (рисунок 14). Реакции дегидрирования исходных комплексов наблюдаются в системах $C_2H_6/HCN/Ng$ (реакция 9) и $C_2H_4/HCN/Ng$ (в последнем случае в следовых количествах образуется $C_2H_2 \cdots HNC$):

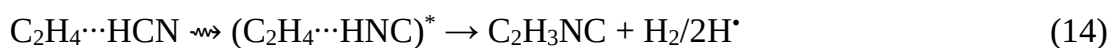
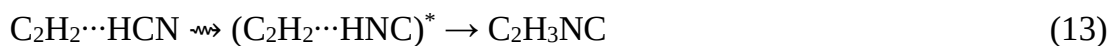


В исследованных системах могут быть рассмотрены два возможных пути синтеза нитрилов и их изомеров. В первом случае разрыв $C-H$ связи может приводить к образованию радикалов, например, $CN \cdot$ и $C_2H_3 \cdot$ из комплекса $C_2H_4 \cdots HCN$. Так как эти радикалы получают в одной матричной клетке, они могут мгновенно рекомбинировать, формируя C_2H_3CN и C_2H_3NC . Поэтому такая

сборка может выглядеть как одностадийная, в связи с тем, что интермедиаты не стабилизируются. Похожие процессы могут протекать и при радиолизе комплекса $C_2H_2 \cdots HCN$ – радикалы $C_2H^\bullet$ и $CN^\bullet$ при рекомбинации в матричной клетке дадут HC_3N и HC_2NC . Однако для этих продуктов наблюдается большое различие в поведении их кривых накопления – для HC_3N индукционный период короткий, в то время как HC_2NC образуется только при высоких дозах. Это может означать, что прекурсорами для HC_2NC действительно служат радикалы $C_2H^\bullet$ и $CN^\bullet$, а для цианоацетилена существует другой канал образования. Описанные процессы можно представить в виде следующих реакций:



Альтернативным путем образования нитрилов и их изомеров при небольших дозах может служить двустадийный процесс без стабилизации первичных интермедиатов. В данном случае первичным продуктом является дегидрированный комплекс или его изомер, образующийся из возбуждённых состояний и вступающий в реакции до релаксации:



Такая схема объясняет отсутствие стабилизированного комплекса $C_2H_2 \cdots HCN$ при радиолизе комплекса $C_2H_4 \cdots HCN$, а также низкий выход других дегидрированных комплексов. Синтез нитрилов и изонитрилов напрямую также невозможен и в системах $C_2H_6/HCN/Ng$, поэтому образование C_2H_3CN , C_2H_3NC и CH_3CH_2NC протекает по одному из путей, описанных выше.

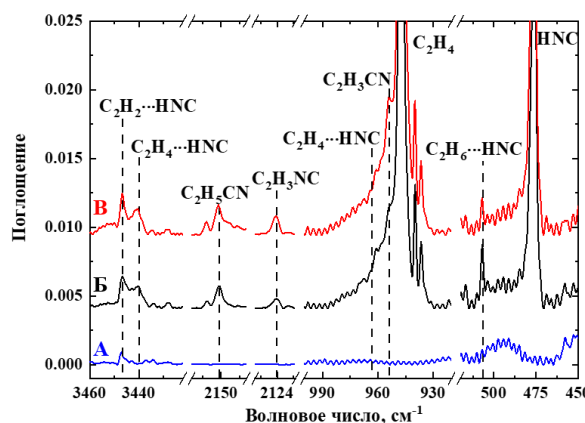


Рисунок 13. Фрагменты ИК спектров образцов $C_2H_6/HCN/Ar$: (А) после осаждения; (Б) после облучения (70 кГр); (Б') после облучения (210 кГр).

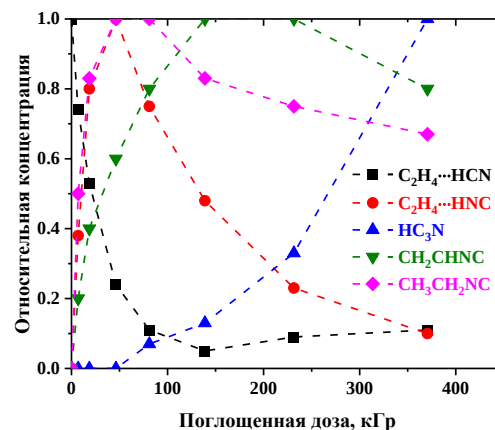


Рисунок 14. Дозовые зависимости основных продуктов радиолитического разложения комплекса $C_2H_4...HCN$ в системе $C_2H_4/HCN/Ar$.

В разделе 4.4 обсуждаются некоторые общие закономерности синтетической радиационной химии изолированных межмолекулярных комплексов, исследованных в данной работе, которая может протекать как с образованием связи C-N (для комплекса аммиака с ацетиленом), так и с удлинением углеродного скелета (для комплексов углеводородов с HCN).

В заключении проанализированы и обобщены основные результаты настоящей работы с точки зрения их возможного применения для решения актуальных задач астрохимии и дальнейшего развития исследований.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что в результате радиолитического разложения ацетонитрила и пропилового нитрила происходит последовательное дегидрирование с образованием $CCN^{\bullet}$ и $CNC^{\bullet}$ (для ацетонитрила), либо HC_3N (для пропилового нитрила). Установлено, что в случае пропилового нитрила при этом наблюдается также фрагментация углеродного скелета с образованием межмолекулярных комплексов состава $C_2H_n...HCN$ и $C_2H_n...HNC$ ($n = 2, 4$).
2. Обнаружена селективная изомеризация радикала $CCN^{\bullet}$ в $CNC^{\bullet}$ при фотолизе видимым светом и неселективная обратная изомеризация,

приводящая к установлению фотостационарного состояния при УФ фотолизе.

3. Показана возможность радиационно-индуцированного синтеза ацетонитрила и изоацетонитрила из изолированных межмолекулярных комплексов $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ при температурах ниже 10 К.
4. Установлено, что первичным продуктом радиолиза $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$ в матрицах твёрдых благородных газов является впервые экспериментально обнаруженный радикал-молекулярный комплекс $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^\bullet$, а при больших степенях превращения образуются кетенимин и изоацетонитрил.
5. На основании экспериментальных исследований показана возможность синтеза C_3 нитрилов при радиолизе межмолекулярных комплексов состава $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HCN}$ ($n = 2, 4, 6$) в матрицах твёрдых благородных газов; обнаружено также протекание изомеризации исходных комплексов в комплексы $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HNC}$ и их последовательное дегидрирование.
6. Установлено, что в результате радиационно-химических превращений изолированного комплекса $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в матрицах твёрдых благородных газов при криогенных температурах происходит синтез ацетамида через промежуточное образование ацетимидной кислоты.
7. Продемонстрировано, что модельные исследования с применением матричной изоляции могут быть использованы для обоснования возможных механизмов астрохимического синтеза и разложения азотсодержащих органических молекул.

Список литературы

1. Feldman V. I. EPR and IR spectroscopy of free radicals and radical ions produced by radiation in solid systems // Applications of EPR in Radiation Research. – Springer, Cham, 2014. – С. 151-187.
2. Каменева С. В. Радиационно-индуцированные превращения молекул и комплексов HCN и молекул ацетонитрила в низкотемпературных матрицах. Дисс. канд. хим. наук 02.00.09 / Каменева С. В. – Москва, 2017. – 155 с.

3. Duvernay F. et al. Photochemical dehydration of acetamide in a cryogenic matrix // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – T. 9. – №. 9. – C. 1099-1106.
4. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. Acetonitrile–water hydrogen-bonded interaction: Matrix-isolation infrared and ab initio computation // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – T. 1094. – C. 118-129.
5. Liu Y., Suhm M. A., Botschwina P. Supersonic jet FTIR and quantum chemical investigations of ammonia/acetylene clusters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – T. 6. – №. 19. – C. 4642-4651.
6. Jeng M. L. H., DeLaat A. M., Ault B. S. Infrared matrix isolation study of hydrogen bonds involving carbon-hydrogen bonds: alkynes with nitrogen bases // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – T. 93. – №. 10. – C. 3997-4000.
7. Mai T. V. T., Huynh L. K. Ab initio kinetics of the $C_2H_2 + NH_2$ reaction: a revisited study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 31. – C. 17232-17239.
8. Toumi A., Piétri N., Couturier-Tamburelli I. Infrared study of matrix-isolated ethyl cyanide: simulation of the photochemistry in the atmosphere of Titan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 45. – C. 30352-30363.
9. Toumi A. et al. Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – T. 118. – №. 13. – C. 2453-2462.
10. Legon A. C., Wallwork A. L., Warner H. E. Do methyl groups form hydrogen bonds? An answer from the rotational spectrum of ethane—hydrogen cyanide // *Chemical physics letters*. – 1992. – T. 191. – №. 1-2. – C. 98-101.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Volosatova A.D., Kameneva S. V., Feldman V. I. Formation and interconversion of CCN and CNC radicals resulting from the radiation-induced decomposition of acetonitrile in solid noble gas matrices // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Т. 21. – №. 24. – С. 13014–13021 (Импакт-фактор WoS 2021 3.676).
2. Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Sosulin I.S., Kameneva S.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of $\text{HCN}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$, $\text{HCN}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ and $\text{HCN}\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ complexes in noble gas matrices: Synthesis of $\text{C}_3\text{H}_x\text{N}$ molecules in cryogenic media // Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – Т. 180. – С. 109232 (Импакт-фактор WoS 2021 2.858).
3. Sosulin I.S., Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Kameneva S.V. A matrix isolation and Ab initio study on $\text{C}_2\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ complex: An unusual example of hydrogen bonding // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Т. 1231. – С. 129910 (Импакт-фактор WoS 2021 3.196).
4. Volosatova A.D., Lukianova M.A., Zasimov P.V., Feldman V.I. Direct evidence for a radiation-induced synthesis of acetonitrile and isoacetonitrile from a 1:1 $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$ complex at cryogenic temperatures: is it a missing link between inorganic and prebiotic astrochemistry? // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – №. 34. – С. 18449–18460 (Импакт-фактор WoS 2021 3.676).
5. Volosatova A.D., Zasimov P.V., Feldman V.I. Radiation-induced Transformation of the $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ Complex in Cryogenic Media: Identification of $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^+$ Complex and Evidence of Cold Synthetic Routes // Journal of Chemical Physics. – 2022. – Т. 157. – С. 174306 (Импакт-фактор WoS 2021 3.488).

Публикаций в сборниках **материалов и тезисов** всероссийских и международных конференций:

6. Volosatova A.D., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of CH_3CN and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ molecules in noble gases matrices // 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Программа и тезисы докладов – Шиофок, Венгрия. 2019. С. P1.
7. Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I. CH_3CN complexes with water and carbon dioxide and their radiation-induced transformations in low-temperature matrices // The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry. Программа и сборник тезисов (под ред. Комитета фонда Миллера) – Франция. 2022. С. 45.
8. Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I. CH_3CN complex with water as a precursor for radiation induced synthesis of acetamide in low-temperature matrix // Conference on Chemistry and Physics at Low Temperatures (CPLT 2022). Сборник тезисов – Вишеград, Венгрия. 2022. С. 122.