

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Засимов Павел Валерьевич

**Экспериментальное моделирование радиационно-химических превращений
некоторых астрохимически важных молекул C_2
и их комплексов при криогенных температурах**

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Фельдман Владимир Исаевич

Москва – 2022

Оглавление

Список сокращений	5
Введение	6
1 Обзор литературы	12
1.1 Применение метода матричной изоляции	
в радиационно-химических и астрохимических исследованиях.....	12
1.1.1 Основы метода матричной изоляции.....	12
1.1.2 Общие принципы применения метода матричной изоляции	
в радиационно-химических исследованиях	14
1.1.3 Общие принципы применения метода матричной изоляции	
в лабораторной астрохимии.....	17
1.2 Фотохимия и радиационная химия C_2 углеводородов	20
1.2.1 Фотолиз и радиолиз чистых веществ.....	20
1.2.2 Фотолиз и радиолиз многокомпонентных льдов,	
содержащих C_2 углеводороды	27
1.2.3 Фотолиз и радиолиз C_2 углеводородов	
в матрицах твёрдых благородных газов	31
1.3 Фотохимия и радиационная химия H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO	32
1.3.1 Фотолиз и радиолиз чистых веществ.....	32
1.3.2 Фотолиз и радиолиз многокомпонентных льдов,	
содержащих H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO	40
1.3.3 Фотолиз и радиолиз H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO	
в матрицах твёрдых благородных газов	41
1.4 Заключение по обзору литературы.....	43
2 Методика эксперимента и детали квантово-химических расчётов	45
2.1 Исходные вещества	45
2.2 Оборудование для проведения экспериментов по матричной изоляции	45
2.3 Приготовление газовых смесей.....	49
2.4 Осаждение, радиолиз и фотолиз образцов.....	50
2.5 Определение мощности поглощённой дозы.....	51
2.6 Квантово-химические расчёты.....	60

2.7 Анализ экспериментальных данных.....	62
3 Радиационно-химические превращения изолированных C_2 углеводородов.....	64
3.1 Ацетилен (C_2H_2).....	64
3.2 Этилен (C_2H_4).....	68
3.3 Этан (C_2H_6).....	72
3.4 Сравнение радиационной химии изолированных молекул C_2 углеводородов.....	76
4 Радиационно-химические превращения изолированных комплексов ацетилена.....	80
4.1 Комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$	80
4.1.1 Спектроскопия комплекса.....	80
4.1.2 Радиолиз образцов $C_2H_2/H_2O/Ng$	84
4.1.3 Механизм радиационно-химических превращений в системе $C_2H_2/H_2O/Ng$	90
4.2 Комплекс $C_2H_2 \cdots CO$	95
4.2.1 Спектроскопия комплекса.....	95
4.2.2 Радиолиз образцов $C_2H_2/CO/Ng$	99
4.2.3 Механизм радиационно-химических превращений в системе $C_2H_2/CO/Ng$	106
4.3 Структура и свойства катионных интермедиатов радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_2 \cdots CO$	110
4.3.1 Теоретическое исследование системы $H_2C_3O^{+}$	113
4.3.2 Экспериментальная идентификация катион-радикала $H_2C_3O^{+}$	120
4.3.3 Обсуждение теоретических и экспериментальных результатов.....	130
4.4 Сравнительное обсуждение радиационной химии изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$	133
5 Радиационно-химические превращения изолированных молекул ацетальдегида.....	137
5.1 Спектроскопия и радиолиз образцов CH_3CHO/Ng	137
5.2 Обсуждение радиационной химии изолированных молекул ацетальдегида.....	149
5.3 Обратимые фотохимические и термические превращения CH_3CO^{\bullet} радикала.....	157
Заключение.....	162
Основные результаты и выводы.....	165
Список литературы.....	166
Благодарности.....	192

Приложение А.....	193
Приложение Б.....	195
Приложение В.....	197

Список сокращений

а.е. – атомные единицы

ВУФ – вакуумный ультрафиолет

ИК – инфракрасный

ИКК – интеркомбинационная конверсия

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПС – переходное состояние

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

УФ – ультрафиолет

ЭИ – энергия ионизации

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

CBS – complete basis set (полный базисный набор)

GAPT – generalized atomic polar tensor (обобщённый атомный полярный тензор)

MRI – multi-reference index (мульти-референсный индекс)

Ng – noble gas (обозначение атома благородного газа)

NON – максимальное число заполнения на незанятых естественных орбиталях

ZPVE – zero-point vibrational energy (энергия нулевых колебаний)

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Экспериментальное исследование механизмов превращений простых молекул под действием ионизирующих излучений при криогенных температурах представляет значительный интерес с точки зрения, как фундаментальной радиационной химии, так и астрохимии. Необходимо отметить, что радиационно-индуцированные процессы, протекающие в межзвёздных льдах при криогенных температурах (~ 10 K), считаются одним из доминирующих каналов формирования различных сложных органических молекул в космическом пространстве, в том числе молекул, играющих ключевую роль в предбиологической эволюции вещества. Молекулы, содержащие два связанных друг с другом атома углерода (молекулы C_2), являются важными компонентами планетарных атмосфер и внеземных льдов. В контексте радиационно-индуцированной эволюции органического вещества в космосе среди C_2 молекул особый интерес представляют ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), этан (C_2H_6), кетен (H_2CCO), виниловый спирт (CH_2CHOH) и ацетальдегид (CH_3CHO), поскольку они рассматриваются в качестве прекурсоров многих сложных органических соединений, найденных в космических объектах (полициклические ароматические углеводороды, карбоцепные полимеры, полифункциональные соединения и биомолекулы). В связи с этим в рамках «лабораторной астрохимии» активно развиваются исследования радиационно-химических превращений молекулярных льдов C_2 углеводородов, кетена и ацетальдегида, а также смешанных льдов, состоящих из наиболее распространённых в космосе молекул (таких как CO , H_2O , CO_2) и упомянутых веществ. Однако эти исследования, как правило, направлены на анализ конечных продуктов, и с точки зрения механизма радиационно-индуцированных процессов их информативность недостаточна. Использование метода матричной изоляции в качестве инструмента экспериментального моделирования позволяет получить существенно более детальную информацию о вероятных механизмах превращений на молекулярном уровне и непосредственно зарегистрировать их возможные интермедиаты. В контексте такого моделирования особый интерес представляют исследования радиационной химии изолированных межмолекулярных комплексов простейших молекул C_2 с ключевыми компонентами межзвёздных льдов (в частности, CO и H_2O), поскольку такие комплексы могут рассматриваться в качестве элементарных «строительных блоков» для холодного

радиационно-индуцированного синтеза более сложных соединений. Кроме того, такие исследования позволяют в определённой мере прояснить важный для фундаментальной радиационной химии вопрос о влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий на радиационно-индуцированные превращения, а также в некоторых случаях получить уникальную информацию о структуре возможных интермедиатов различных химических процессов, которые трудно получить другими способами. Анализ доступной литературы показал, что к моменту постановки данной работы в литературе имелись лишь фрагментарные сведения о фотохимических превращениях ключевых «астрохимических» молекул C_2 и некоторых их комплексов в условиях матричной изоляции, а сведения об их трансформациях под действием ионизирующих излучений совершенно отсутствовали. Именно этот пробел призвана восполнить данная работа.

Цель и задачи заботы

Цель работы состоит в установлении механизмов радиационно-химических превращений ряда астрохимически важных молекул, содержащих два атома углерода (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO), и межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$, изолированных в диффузионно-жестких инертных средах при криогенных температурах, а также получении спектроскопических характеристик ключевых интермедиатов этих превращений (в том числе, до сих пор экспериментально не наблюдавшихся). В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие **основные задачи**:

1. Определить состав и спектроскопические характеристики интермедиатов и продуктов радиационно-химических превращений молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO в условиях матричной изоляции, а также исследовать влияние матрицы на их эффективность и направление.
2. Охарактеризовать колебательные спектры изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ и продуктов их радиационно-химических превращений в матрицах твёрдых благородных газов на основании сопоставления экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчётов.
3. Изучить влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на эффективность и направление радиационно-химических превращений молекул C_2H_2 .

Объектом исследования являются молекулы C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и CH_3CHO , а также продукты их радиационно-индуцированных превращений (H_2CCO , CH_2CHOH) и

межмолекулярные комплексы $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$, изолированные в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, а предметом исследования – радиационно-химические превращения указанных молекул и комплексов в условиях матричной изоляции.

Научная новизна

В работе получены следующие основные новые научные результаты:

1. Впервые спектроскопически охарактеризованы интермедиаты и продукты стадийных радиационно-химических превращений молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и CH_3CHO в условиях матричной изоляции; установлено влияние матрицы на направление радиационно-химических превращений указанных молекул при криогенных температурах.
2. Впервые получена прямая экспериментальная информация о влиянии комплексообразования с CO и H_2O на радиационно-химические превращения молекул ацетилена при низких температурах, установлен состав продуктов радиационно-индуцированных превращений межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$.
3. Детально проанализирована эволюция катионной системы $H_2C_3O^{++}$ с использованием комбинации экспериментальных и расчётных методов, впервые экспериментально охарактеризован катион-радикал $E-HCCNCO^{+}$, являющийся ключевым интермедиатом превращений ионизированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ и вероятным прекурсором ряда астрохимически важных органических молекул.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные об интермедиатах, продуктах и механизмах низкотемпературных радиационно-химических превращений изолированных молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и CH_3CHO представляют значительный интерес с точки зрения понимания радиационно-индуцированной эволюции вещества в межзвёздном пространстве. Данные о влиянии характеристик инертного окружения и слабых межмолекулярных взаимодействий на протекающие радиационно-индуцированные процессы вносят важный вклад в фундаментальную радиационную химию. Кроме того, полученная информация о спектроскопических характеристиках, структуре и динамике превращений ряда интермедиатов и межмолекулярных комплексов представляет

самостоятельный интерес для различных областей науки (спектроскопия и строение молекул, химическая кинетика, атмосферная химия).

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулы C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , и CH_3CHO , изолированные в диффузионно-жестких инертных матрицах при криогенных температурах (5–7 К), претерпевают эффективные радиационно-индуцированные превращения под действием рентгеновского излучения. При этом в случае углеводородов образуются преимущественно продукты дегидрирования, а в случае ацетальдегида – продукты разрыва C–C связи.
2. Действие излучения на изолированные комплексы $C_2H_2 \cdots H_2O$ в низкотемпературных матрицах приводит к разрыву углерод-углеродной связи с промежуточным образованием продуктов синтеза (кетена и винилового спирта).
3. В результате радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ в матрице аргона в качестве первичного интермедиата образуется катион-радикал $E-HCCNCO^{+\bullet}$, который является вероятным прекурсором ряда органических молекул с тремя атомами углерода и может перегруппировываться в катион-радикал $H_2CCCO^{+\bullet}$ под действием света с длиной волны 400–445 нм.

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. Д.А. Тюриным с использованием подходов и программного обеспечения, разработанных к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым. Расчёты, связанные с оценкой дозы, поглощённой исследуемыми низкотемпературными матрицами, выполнены к.ф.-м.н. А.В. Белоусовым. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Засимова П.В. является основополагающим.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современного оборудования и современных квантово-химических расчётов и подтверждается взаимной согласованностью данных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты

настоящей работы находятся в согласии с существующими литературными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. Достоверность полученных результатов также подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах и результатами их обсуждения на российских и международных научных конференциях.

Апробация результатов исследования

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пос. Поведники, Московская обл., Мытищинский район, Россия, 2019 (устный 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 (устный доклад), The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry, Франция, 2022 (устный доклад), Conference on Chemistry and Physics at Low Temperatures (CPLT 2022), Вишеград, Венгрия, 2022 (устный доклад).

Публикации по теме диссертации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 6 научных статьях, опубликованных 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»:

1. Ryazantsev S.V., Zasimov P.V., Feldman V.I. X-ray radiolysis of C₂ hydrocarbons in cryogenic media // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – Т. 151. – С. 253–260. (Импакт-фактор WoS 2021 2.776).
2. Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-induced chemistry in the C₂H₂–H₂O system at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2020. – Т. 491. – №. 4. – С. 5140–5150. (Импакт-фактор WoS 2021 5.235).
3. Zasimov P.V., Belousov A.V., Baranova I.A., Feldman V.I. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Т. 177. – С. 109084. (Импакт-фактор WoS 2021 2.776).

4. Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. C₂H₂···CO complex and its radiation-induced transformations: a building block for cold synthetic astrochemistry // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2021. – Т. 506. – №. 3. – С. 3499–3510. (Импакт-фактор WoS 2021 5.235).
5. Zasimov P.V., Sanochkina E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of acetaldehyde molecules at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Т. 24. – №. 1. – С. 419–432. (Импакт-фактор WoS 2021 3.945).
6. Zasimov P.V., Tyurin D.A., Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Formation and Evolution of H₂C₃O⁺ Radical Cations: A Computational and Matrix Isolation Study // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Т. 144. – №. 18. – С. 8115–8128. (Импакт-фактор WoS 2021 16.383).

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 3–5), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 260 наименований, и трёх приложений. Материалы диссертационной работы изложены на 209 страницах текста, содержат 46 рисунков, 14 таблиц.

1 Обзор литературы

1.1 Применение метода матричной изоляции в радиационно-химических и астрохимических исследованиях

1.1.1 Основы метода матричной изоляции

Матричная изоляция – экспериментальный метод, разработанный Джорджем Пиментелом в середине прошлого века [1], в первую очередь, для исследования различных высокорекреационноспособных частиц (отдельные атомы, радикалы, бирадикалы, ионы, ион-радикалы, карбены, нитрены и пр.). В классической версии метод матричной изоляции подразумевает изоляцию изучаемых частиц в химически-инертном диффузионно-жестком окружении (матрице) при криогенных температурах. В принципе, при изучении стабильных молекул исследуемые образцы можно получить путём смешивания небольшого количества целевого вещества с избытком матричного газа и последующим осаждением полученной газовой смеси на охлаждаемую поверхность, в результате чего смесь конденсируется, и формируется матрица. Высокореакционноспособные частицы можно получить разложением подходящего прекурсора непосредственно в потоке «матричного газа», либо в результате какого-либо воздействия (например, фотолиза или радиолита) на предварительно осаждённую матрицу. В условиях матричной изоляции поступательная диффузия активных частиц, которая могла бы приводить к их реакциям, невозможна, и они изолированы друг от друга достаточно большим объёмом матричного вещества. В этом варианте веществу матрицы отводится роль «инертного разбавителя», который, как подразумевается, должен минимально взаимодействовать с изолированными частицами [2–5].

В последующие десятилетия этот метод получил существенное развитие, и в настоящее время матричная изоляция применяется для решения довольно широкого круга разнообразных задач, значительно выходящего за границы оригинальной идеи получения спектроскопической информации о высокорекреационноспособных интермедиатах в условиях слабого матричного возмущения. Например, этот метод используется для получения детальной спектроскопической информации о стабильных молекулах, изучения разнообразных межмолекулярных ассоциатов, а также в модельных исследованиях различных химических превращений в конденсированной фазе [2–5].

В экспериментах по матричной изоляции имеют дело с достаточно большими разбавлениями: соотношение исследуемое вещество : матричный газ, как правило, составляет 1:1000 и более, что определяется компромиссом между достижением необходимой степени изоляции и спектроскопически обнаружимой концентрацией исследуемого вещества или продуктов его превращений в рамках конкретной задачи. При этом от матричного вещества требуется быть химически инертным, прозрачным в максимально широкой области электромагнитного спектра, а также минимально возмущать электронную структуру исследуемых частиц. Практика нескольких десятилетий показала, что в роли матриц наиболее эффективно использовать твёрдые благородные газы (Ne, Ar, Kr и Xe) [2–5].

Как уже отмечалось, высокорекреационноспособные частицы можно получить различными способами, круг которых можно подразделить на две группы: получение в газовой фазе (вне матрицы) с последующим замораживанием с матричным газом и получение непосредственно в матрице [2–5]. К первой группе относятся такие методы, как, например, пиролиз, микроволновый разряд, лазерная абляция, а также фотолиз и радиолиз в газовой фазе. Для получения высокорекреационноспособных интермедиатов непосредственно в матрице обычно используют фотолиз или радиолиз соответствующего прекурсора в условиях матричной изоляции.

Проведение исследований с использованием метода матричной изоляции требует сохранения матричного окружения, поэтому для анализа образцов применяют «неразрушающие» спектроскопические методы, такие как колебательная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, ЭСП, люминесцентные методы и пр. Очень широкое распространение получила ИК-спектроскопия ввиду своей универсальности и информативности. Отметим, что применение ИК-спектроскопии в условиях матричной изоляции имеет ряд особенностей. Во-первых, наблюдаются, как правило, сравнительно узкие полосы поглощения, что обусловлено достаточно слабыми межмолекулярными взаимодействиями и относительно низкой поляризуемостью используемых матриц. Во-вторых, несмотря на это, максимумы полос поглощения изолированных в матрицах молекул обычно отличаются от таковых в газовой фазе, что обусловлено влиянием матричного окружения (т.н. «матричный сдвиг»), причём различие чаще всего более существенно для более поляризуемых сред (таких как криптон или ксенон). В-третьих, довольно часто можно наблюдать «расщепление» полос поглощения изолированных

молекул в ИК-спектрах, что может быть обусловлено различными причинами: стабилизацией в матрице в местах с отличающимся энергетическим потенциалом и геометрической структурой (т.н. «матричных сайтах»), понижением симметрии высокосимметричных колебаний из-за взаимодействия с окружением, а также вращательной структурой полосы поглощения. Кроме того, образование мультимеров и межмолекулярных комплексов зачастую приводит к появлению дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых систем, сдвинутых относительно полос поглощения неассоциированных молекул из-за взаимного возмущения молекул в ассоциате [2–5]. При исследовании атомов и молекул с открытыми оболочками также часто применяют ЭПР-спектроскопию, что обусловлено её уникальной структурной информативностью и сравнительно высокой чувствительностью. Влияние матрицы на ЭПР-спектры изолированных частиц обычно выражается в стабилизации парамагнитных атомов и радикалов в различных «матричных сайтах», а также появлении «суперсверхтонкой» структуры, возникающей из-за взаимодействия изолированных атомов и молекул с магнитными ядрами матричного окружения [2].

Эксперименты по матричной изоляции проводятся в условиях среднего или высокого вакуума (менее 10^{-3} Торр) и криогенных температур (4–50 К). Для работы с матрицами в условиях криогенных температур используют криостаты, необходимые температуры в которых достигаются за счёт использования проточных схем или более современных устройств на основе криорефрижераторов замкнутого цикла. Конструкция криостата может сильно варьироваться в зависимости от специфики и дизайна проводимых экспериментов [2–5].

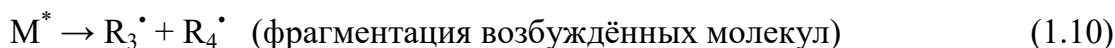
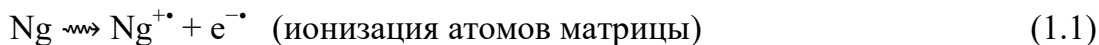
1.1.2 Общие принципы применения метода матричной изоляции в радиационно-химических исследованиях

Радиолизом называют химические превращения, индуцированные действием ионизирующего излучения, т.е. таким излучением, энергия которого превышает первую ЭИ облучаемых веществ (обычно находится в районе 10 эВ). Однако зачастую в исследованиях применяют излучение, энергия которого на порядки превышает указанную величину, ввиду наличия удобных источников излучения и ряда других технических причин. Необходимо отметить, что столь высокая энергия ионизирующего излучения не имеет прямого отношения к протекающим химическим превращениям,

поскольку основная часть реакций инициируется вторичными электронами, энергии которых находятся в диапазоне от 10 до 100 эВ [2].

Ионизирующее излучение поглощается неизбирательно, поэтому в случае облучения матриц основная часть энергии ионизирующего излучения поглощается матричным веществом, а активация изолированных частиц происходит путём передачи возбуждения или заряда от матричного окружения. Однако перенос заряда происходит только в тех случаях, когда ЭИ матричного вещества выше таковой для изолированной частицы. Далее активированные молекулы могут релаксировать различными путями, причём на «химический путь» релаксации может расходоваться более 20 % избыточной энергии. Говоря о матричной изоляции, стоит отметить, что при фотолизе и радиоллизе молекул, изолированных в матрицах твёрдых благородных газов, проявляется «эффект клетки», который может существенно повлиять на наблюдаемый состав продуктов фотохимических и радиационно-химических превращений [2].

Схема радиолиза органических молекул (M), изолированных в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, в общем виде может быть представлена в виде реакций 1.1–1.11 [6; 8]:



В результате радиолиза потенциально возможна более «богатая» химия, чем при фотолизе соответствующих молекул. Это связано с возможностью протекания ионных каналов (реакции 1.3–1.7), более широким набором образующихся возбуждённых состояний (в частности, эффективность заселения триплетных состояний, как правило, гораздо выше) и высокой вероятностью заселения высших колебательных состояний в

случае радиолиза [2]. Ключевыми первичными интермедиатами, которые образуются по ионным каналам, являются катион-радикалы облучённых молекул. Отметим, что метод матричной изоляции широко применяется для изучения различных катион-радикалов, а информация, полученная в результате таких исследований, помогла сделать существенный шаг в понимании радиационно-химических превращений, протекающих в конденсированных средах [2; 3; 6; 7].

Как отмечено выше, при радиолизе наблюдается непрямая активация изолированных в матрице частиц. Это принципиально отличает радиолиз от фотолиза применительно к методу матричной изоляции, поскольку при фотолизе происходит прямая активация путём поглощения кванта света исследуемой частицей. Роль матрицы как «посредника» при передаче заряда и возбуждения на изолированные частицы позволяет использовать матричную изоляцию для исследования влияния основных физических характеристик среды (ЭИ, диффузионная жёсткость, поляризуемость) на эффективность и соотношение каналов радиационно-химических превращений. Данные об эффекте среды можно получить путём анализа радиационной химии молекул в матрицах с различными физическими характеристиками (Ne, Ar, Kr и Xe) [2; 6; 8; 9].

Ионизация изолированных частиц происходит путём переноса заряда от матрицы и может приводить к образованию соответствующих катион-радикалов в электронно-возбуждённых или колебательно-возбуждённых состояниях (реакция 1.3), причём дальнейшая химическая эволюция возбуждённых катион-радикалов может сильно зависеть от величины избыточной энергии. В первом приближении эта величина равна разности ЭИ матрицы (21.6, 15.8, 14.0, и 12.1 эВ для атомов Ne, Ar, Kr и Xe в газовой фазе) и изолированного атома или молекулы (обычно около 10 эВ) [2]. Это значит, что избыток энергии составляет от 2 до 12 эВ, что достаточно для активации реакций фрагментации и изомеризации катион-радикалов (стоит отметить, что эти процессы затрудняют получение некоторых интермедиатов радиационно-химических превращений). Фрагментацию и изомеризацию катион-радикалов, как правило, можно наблюдать в матрицах Ne и Ar, поскольку для этих матриц характерна не только максимальная величина избыточной энергии, но и низкая эффективность её диссипации в «решётку» [2]. Вклад депротонирования катион-радикала растёт с увеличением поляризуемости матрицы (т.е. от Ar к Xe, в Ne депротонирование не протекает). Как яркий пример влияния матрицы на радиационную химию, можно отметить, что в случае

катион-радикала метилала в Ar эффективно протекает фрагментация, а в Xe – депротонирование [6].

Дальнейшая эволюция катион-радикалов может происходить по пути рекомбинации с электронами с образованием возбуждённых нейтральных молекул (реакция 1.8). Из-за сравнительно больших расстояний миграции зарядов, ион-электронные пары, как правило, утрачивают коррелированность по спину, в связи с чем рекомбинация зарядов приводит к заселению как триплетных, так и синглетных возбуждённых состояний (в пределе 3:1). Кроме того, эффективность заселения триплетных состояний, как правило, выше в Kr и особенно в Xe, что обусловлено увеличением вклада ИКК за счёт влияния «тяжёлого» атома на спин-орбитальное взаимодействие. Данный эффект наблюдался как при фотолизе [10; 11], так и при радиоллизе [12–15] изолированных молекул.

Ещё одним важным аспектом применения матричной изоляции в радиационно-химических исследованиях является изучение радиационно-химических процессов на молекулярном уровне. Сравнение данных по радиолизу изолированных в матрице веществ и веществ в конденсированной фазе позволяет глубже понять роль внутренних молекулярно-структурных факторов и влияние межмолекулярного взаимодействия на радиационную стойкость и каналы радиационно-химической эволюции различных молекул [14; 15].

1.1.3 Общие принципы применения метода матричной изоляции в лабораторной астрохимии

Получение спектроскопической информации о различных стабильных и высокорекреационноспособных частицах, найденных или предположительно существующих в межзвёздном пространстве, является одной из первых астрохимических задач, для решения которой был широко использован метод матричной изоляции [16–19]. Кроме этого, матричную изоляцию активно применяют для изучения химических реакций атомов и высокорекреационноспособных молекул, протекающих в конденсированных средах при криогенных температурах, что проливает свет на соответствующие процессы, протекающие в межзвёздных льдах [17–19].

Современная астрохимия включает в себя прямые астрофизических наблюдения, теоретические исследования («сетки» реакций и квантово-химические расчёты), а также модельные экспериментальные исследования, т.н. «лабораторную астрохимию».

Важной частью «лабораторной астрохимии» является изучение фотохимии или радиационной химии льдов чистых веществ молекул, обнаруженных в межзвёздном пространстве или льдов на основе наиболее распространённых в космосе молекул (H_2O , CO , CO_2 и пр.), так как считается, что весомую роль в усложнении химического состава космического пространства (в частности, в появлении сложных органических молекул) играет фотохимия и радиационная химия межзвёздных льдов [9; 18–20]. Однако зачастую из исследований льдов чистых веществ или многокомпонентных льдов нельзя извлечь надёжную информацию о механизмах протекающих процессов, т.к. спектроскопия высокорекреационноспособных интермедиатов сильно осложнена (реакции с окружением, сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к уширению спектральных линий, интенсивные сигналы исходных молекул и пр.). Как было отмечено выше (см. пункт 1.1.1), матричная изоляция является очень мощным инструментом для изучения различных высокорекреационноспособных частиц, поскольку химически инертная матрица сравнительно слабо взаимодействует с изолированными интермедиатами. Это позволяет стабилизировать высокорекреационноспособные интермедиаты и избавляет экспериментаторов от вышеуказанных спектроскопических проблем. Таким образом, эксперименты с применением этого метода позволяют проследить пошаговую фотохимическую или радиационно-химическую эволюцию изолированных молекул и дают очень ценную информацию о квантовых (или радиационно-химических) выходах, путях и деталях механизма фотохимических и радиационно-химических превращений, что существенно дополняет исследования фотохимии и радиационной химии льдов чистых веществ [10–15; 11; 18; 19].

Критика подхода «матричная изоляция для астрохимии» часто связана с тем, что элементы благородных газов очень редко встречаются в космосе (за исключением гелия). Однако необходимо отметить, что в рамках этого подхода предполагается сознательный отход от прямого моделирования химического состава межзвёздных сред в пользу моделирования элементарных процессов с участием целевых молекул. Как было отмечено выше, это даёт существенно более детальную информацию об интермедиатах наблюдаемых превращений и позволяет более подробно проанализировать их механизм на молекулярном уровне [9; 19].

Отдельно стоит рассмотреть вопрос о соответствии спектра источника излучения в модельных экспериментах по матричной изоляции излучению космического

пространства, который может довольно остро стоять для фотохимии, но менее значим в случае радиационной химии, поскольку, как было сказано ранее, основная часть поглощённой энергии передаётся не напрямую, а посредством вторичных электронов. Действительно, как показывает практика [6], не обнаруживается значимого качественного различия радиационно-химических превращений изолированных молекул, инициированных быстрыми электронами и рентгеновским излучением.

Важно отметить, что матричная изоляция также зарекомендовала себя как эффективный метод получения и исследования структуры и свойств различных слабосвязанных межмолекулярных комплексов, что имеет принципиальное значение для лабораторной астрохимии. Исследуемые комплексы в матрице, как правило, получают либо соосаждением компонентов комплекса, либо посредством фотоиндуцированной или радиационно-индуцированной фрагментации молекулы прекурсора [21], хотя в последнее время разработаны и более нетривиальные подходы [22]. Интерес к изучению фотохимии и радиационной химии межмолекулярных комплексов можно объяснить тем, что фотолиз и радиолиз отдельных изолированных молекул в условиях матричной изоляции непосредственно приводят либо к изомеризации, либо к деградации (упрощению молекулярного состава) соответствующих молекул. При этом «синтетическая» химия, приводящая к усложнению молекулярного состава в этом случае возможна, как правило, вследствие вторичных реакций, обусловленных фото-, радиационно- или термически инициированной подвижностью образующихся фрагментов (обычно сравнительно небольших). Однако если молекулы находятся в непосредственном контакте в матрице (в виде ассоциата или комплекса), то и в этом случае может протекать «синтетическая» химия, приводящая к усложнению молекулярного состава отдельных молекул в ассоциате. Таким образом, с точки зрения моделирования процессов в космическом пространстве межмолекулярные ассоциаты можно рассматривать как своеобразные «строительные блоки» в «холодной» «синтетической» астрохимии, причём самым простым из возможных «блоков» является бимолекулярный ассоциат, т.е. комплекс состава 1:1. Изучение фотохимии и радиационной химии таких межмолекулярных комплексов поднимает вопрос о влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий на процессы, протекающие в результате возбуждения и ионизации, что является одной из ключевых фундаментальных проблем химии высоких энергий. Это, в свою очередь,

важно для лучшего понимания фотохимии и радиационной химии конденсированных фаз, и, в частности, сложных многокомпонентных льдов [19].

1.2 Фотохимия и радиационная химия C_2 углеводородов

1.2.1 Фотолиз и радиолиз чистых веществ

Край поглощения УФ-излучения ацетиленом находится при длине волны примерно 237 нм (поглощение отвечает электронному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$). Полосы поглощения в области 210–237 нм имеют хорошо разрешённую вращательную структуру и относятся к возбуждённому состоянию 1A_u , полосы поглощения в регионе 150–200 нм являются диффузными и принадлежат состоянию 1B_u , а полосы поглощения в диапазоне 140.3–151.9 нм, вероятно, принадлежат состоянию 1P_u [23]. Из анализа литературных данных [23] можно сделать вывод, что основным первичным процессом, протекающим при ВУФ-фотолизе ацетилена в газовой фазе, является дегидрирование с образованием C_2 , C_2H , а также атомарного и молекулярного водорода, однако в результате вторичных реакций наблюдается образование этилена, диацетилена, винилацетилена, бензола и твёрдых полимеров. Кроме того, показано, что в результате ВУФ-фотолиза может получаться C_2H_2 в низшем возбуждённом состоянии, достаточно долгоживущем (около 1 мкс), чтобы при давлении C_2H_2 более 1 Торр вносить значимый вклад в образование продуктов конденсации ацетилена (природа этого возбуждённого состояния не до конца ясна) [23]. Фотолиз твёрдого ацетилена при криогенных температурах УФ-излучением приводит в основном к образованию винилацетилена, различных полиацетиленов и полиинов [24; 25], а также бензола [26]. Необходимо заметить, что облучение льда ацетилена УФ-излучением с энергией, существенно меньше энергии разрыва химических связей в ацетилене и его ЭИ (222, 249 и 288 нм), демонстрирует весьма эффективный синтез бензола и ПАУ через эволюцию возбуждённых состояний ацетилена (T_1 , T_2 и S_1). При этом квантовый выход бензола заметно расчёт с уменьшением длины волны [26].

В результате радиолиза C_2H_2 в газовой фазе зарегистрировано образование таких молекул, как винилацетилен, бутадиен, бензол, циклооктатетраен, фенилацетилен и разнообразные полиацетилены [27]. На основании результатов экспериментов по радиолизу, сенсibilизированному атомами благородных газов, радиолизу смесей C_2H_2 и C_2D_2 и радиолизу при разных давлениях ацетилена было высказано предположение,

что бензол, вероятнее всего, образуется в результате эволюции долгоживущих возбуждённых нейтральных частиц или по свободнорадикальному механизму. Кроме того, обнаружено, что механизм синтеза бензола не зависит от вида излучения, что указывает на эффективную релаксацию до низшего возбуждённого состояния, возможно, через образование возбуждённого димера ацетилена. Полимеризация ацетилена с образованием полиацетиленов, как предполагается, может происходить как по ионному, так и радикальному механизму, а также по механизму с участием возбуждённых молекул [27].

Анализ ацетиленовых льдов, облучённых α -частицами с энергией 9 МэВ при 10 К, с помощью ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии указывает на формирование замещённых бензолов, а также разнообразных ПАУ, полиацетиленов и полиинов. Предполагается, что реакции «горячих» атомов углерода и водорода, образующихся при упругом столкновении молекул углеводородов и α -частиц, могут играть значимую роль в радиационно-химическом образовании бензола и ПАУ в углеводородных (в частности, ацетиленовых) льдах [28; 29]. Конденсация твёрдого C_2H_2 , как установлено, протекает также при его облучении ионами гелия [30] и протонами [31; 32], а недавно было показано образование метана, этилена и винилацетилена при облучении твёрдых плёнок ацетилена ионами азота с энергией 1.5 МэВ [33]. Кроме того, стоит отметить, что в ИК-спектрах ацетиленового льда, облучённого ионами азота с энергией 15 кэВ, наблюдаются полосы поглощения HCN и различных цианосоединений [30], что демонстрирует возможность образования химической связи между атомом углерода ацетилена и внедряемой частицей (в качестве последней выступает ион азота). Аналогичные результаты наблюдались для этановых и этиленовых льдов [30].

В масс-спектре ацетиленового льда, облучённого низкоэнергетическими электронами, обнаружены сигналы ионов диацетилена, а также различных ароматических молекул, в частности, найден довольно интенсивный сигнал бензола [34]. С этими данными согласуются результаты анализа льдов ацетилена, облучённых электронами с энергией 5 кэВ, с помощью комбинации ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, в которых было идентифицировано образование при радиолизе таких молекул, как, винилацетилен, метиленициклопропен и бензол, что подтверждается экспериментами с изотопным замещением ($^{12}C_2H_2$, $^{13}C_2H_2$ и $^{12}C_2D_2$) [35]. На образование этих соединений уходит примерно 20 % от количества израсходованного ацетилена, а

всё остальное превращается в полимерный остаток, причём это соотношение не зависит от температуры (в диапазоне 10–67 К). Винацетилен, как предполагается [35], образуется в результате рекомбинации винильного и этильного радикалов ($2C_2H_2 \rightarrow C_2H_3^\cdot + C_2H^\cdot \rightarrow C_4H_4$), а метиленикклопропен – за счёт реакции винилидена с ацетиленом ($2C_2H_2 \rightarrow H_2CC + C_2H_2 \rightarrow \text{ц-}C_4H_4$). Теоретические расчёты, проведённые в работе [35], предсказывают, что ацетилен в первом триплетном возбуждённом состоянии может последовательно присоединить к себе две молекулы ацетилена: барьеры присоединения сравнительно большие и составляют менее 1 и 5 ккал моль⁻¹, соответственно, и находятся существенно ниже энергии исходных реагентов (свободных молекул ацетилена). После присоединения может протекать замыкание кольца, в конечном итоге приводящее к образованию бензола. Отсутствие явного ускорения накопления бензола в эксперименте, по-видимому, связано с относительно большой скоростью происходящих реакций. Дальнейшие исследования по облучению льдов C_2H_2 высокоэнергетическими электронами с последующим анализом образцов ЭСП, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией показали, что ключевыми ароматическими продуктами радиолиза являются бензол, фенилацетилен, стирол, нафталин и фенантрен, а с ростом дозы могут образовываться и более сложные ПАУ, включающие до шести бензольных колец [36; 37]. Также были идентифицированы этилен, этан, диацетилен, винацетилен и множество углеводородов с более длинной углеродной цепью и разной степенью насыщенности. Анализ экспериментальных данных показывает, что первые два соединения, вероятнее всего, получаются за счёт гидрирования этилена, в то время как остальные из указанных выше веществ – за счёт его конденсации [37].

Порог поглощения УФ-излучения этиленом находился при длине волны около 200 нм. Спектр поглощения этилена в этой области электромагнитного излучения представляет собой набор диффузных полос поглощения, которые переходят в континуум с уменьшением длины волны: эти полосы поглощения и континуум соответствуют электронному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ [38]. Основными каналами газофазного ВУФ-фотолиза этилена [38] являются распад на $C_2H_3^\cdot$, C_2H_2 и атомарный или молекулярный водород. Также обнаружено, что винильный радикал, образующийся в результате фотолиза, может получаться в возбуждённом состоянии, а затем распадаться на ацетилен и водород. Эти наблюдения впоследствии были подтверждены анализом распределения возникающих атомов водорода по кинетическим энергиям [39]. Однако

при облучении C_2H_4 низкоэнергетическими фотонами ($\lambda > 155$ нм) при низком давлении удалось обнаружить стабильные винильные радикалы [40]. Эксперименты с изотопозамещённым этиленом (CH_2CD_2) показывают, что молекулярный водород может эффективно отщепляться как из 1,2-положения, так и из 1,1-положения, давая винилиден. Кроме того, опыты с изотопным замещением также демонстрируют, что в возбуждённом этилене возможно свободное вращение вокруг C–C связи [38]. В результате ВУФ-фотолиза этилена в конденсированной фазе [41–43] получаются преимущественно водород и ацетилен, но также зарегистрировано формирование циклопропана, метилциклопропана, 1,3-бутадиена, бутена-1, циклобутана, н-бутана, 1,5-гексадиена и гексена-1. Интересно отметить, что циклопропан, скорее всего, получается в результате присоединения метилена к C_2H_4 , что предполагает фотоиндуцированный разрыв C=C связи этилена в конденсированной фазе. Образование метилциклопропана, скорее всего, указывает на фотохимический синтез этилидена и его последующую реакцию с этиленом (на образование этилидена также указывает изотопная перестановка в непрореагировавшем изотопозамещённом этилене) [42].

Среди продуктов облучённого ионизирующим излучением этилена в газовой фазе [27] идентифицировано более двадцати соединений, основными из которых являются водород, ацетилен, н-бутан, а также большое число полимеров. С помощью ЭПР-спектроскопии при облучении жидкого этилена были обнаружены винильные, этильные и бутен-3-ильные радикалов [44], а в твёрдом этилене – только этильный радикал [45]. Добавление йода (акцептор радикалов) косвенно показало, что при радиолизе этилена образуются метильные, этильные и винильные радикалы. Исследования с использованием акцепторов радикалов и ионов, а также с применением внешнего электрического поля, показали, что в образование атомарного водорода и метильных радикалов вносит вклад нейтрализация положительных ионов, а алканы и ненасыщенные углеводороды образуются как по ионному, так и по радикальному пути [27]. Значимую роль в иницировании цепи свободнорадикального образования алканов и последующих бимолекулярных реакциях радикалов играют метильные и этильные радикалы: первые преимущественно получают в реакции катион-радикала $C_2H_4^{+\bullet}$ с этиленом, а вторые – в результате присоединения атома водорода к молекуле этилена. Винильные радикалы, которые в основном получают в результате

диссоциации нейтральных возбуждённых состояний, могут инициировать свободнорадикальный путь образования ряда ненасыщенных углеводородов [27].

В ИК-спектрах этиленовых льдов, облучённых 9 МэВ α -частицами при 10 К, найдены полосы поглощения ацетилена, этильного радикала, этана, а также других насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более длинным углеродным скелетом [28; 29]. В твёрдом C_2H_4 после радиолиза ионами гелия обнаруживаются метан, ацетилен и этан [30], а ионами кислорода [46] и протонами [31] – ацетилен. В последнем случае также были зарегистрированы полиацетилены и полиины, однако, в меньшем количестве и при большей дозе, чем при радиолизе льдов C_2H_2 [31].

Облучение этиленового льда электронами с энергией 5 кэВ приводит к образованию метана, ацетилена, этильного радикала, этана, бутена-1 и н-бутана, а также ряда насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более длинной углеродной цепью (по данным ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии) [47; 48], что согласуется с результатами более ранних исследований [27]. Для объяснения наблюдаемых превращений была предложена следующая схема [47; 48]: ацетилен образуется за счёт дегидрирования C_2H_4 , этильный радикал и этан, напротив, в результате гидрирования этилена, а метан получается в результате распада этана ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + CH_2$; образующийся карбен может впоследствии претерпеть гидрирование до метана). При этом бутан, вероятнее всего, возникает в результате рекомбинации этильных радикалов, а бутен-1 – за счёт радиационно-индуцированной димеризации этилена и дегидрирования бутана. Предложенная схема также подтверждается кинетическими данными [47; 48].

Спектр поглощения этана находится в ВУФ-области электромагнитного спектра (край поглощения соответствует длине волны примерно 150 нм) и при комнатной температуре демонстрирует хорошо разрешённую вибронную структуру. Эта структура отнесена к электронным переходам с высших занятых валентных орбиталей на орбитали, которые имеют преимущественно характер Ридберговских $3p$ орбиталей (а часть из них имеет также значительный вклад от разрыхляющей σ^* орбитали) [49]. ВУФ-фотолиз этана в газовой фазе приводит к его дегидрированию ($C_2H_5^\bullet + H^\bullet$ и $C_2H_4 + H_2$), а также к разрыву С–С связи ($CH_4 + CH_2$ и $CH_3^\bullet + CH_3^\bullet$), причём выход процессов образования метилена и молекулярного водорода уменьшается с увеличением энергии фотонов. Это связано с тем, что указанные реакции фрагментации требуют частичной

перегруппировки молекулы этана, а с ростом энергии фотона уменьшается время жизни возбуждённого состояния и, соответственно, время, необходимое для перегруппировки [49]. Более поздние исследования продемонстрировали [39], что изотропное распределение атомов водорода имеет максимум при низких кинетических энергиях и слабый «хвост» при высоких энергиях. Это вероятнее всего обусловлено фотоиндуцированным разрывом С–Н связи этана с образованием «быстрого» Н[•] и электронно-возбуждённого (C₂H₅)^{*}, который затем диссоциирует с образованием «медленного» атома водорода. Также установлено, что ВУФ-фотохимия C₂H₆ в газовой фазе в значимой мере определяется эффективным неадиабатическим взаимодействием и последующей прямой (или последовательной) диссоциацией из основного состояния [50]. При ВУФ-фотолизе твёрдого этана при 77 К наблюдается образование метана, ацетилен, этилена, пропена, пропана, бутена и бутана [51; 52].

Радиолиз этана в газовой и жидкой фазе [27] приводит к образованию молекул водорода, метана, этилена, пропана и н-бутана, в то время как в ЭПР-спектре облучённого жидкого этана наблюдаются сигналы метильных, винильных и этильных радикалов [44]. Для образования указанных молекул предложен радикальный механизм, который неплохо согласуется с экспериментальными данными [27]. В облучённом твёрдом этане при 77 К также охарактеризован полимер со средним составом C₂₃H₄₆. Предполагается, что ионный механизм может играть значимую роль в радиационно-индуцированной конденсации этана, в частности, в синтезе указанного полимера [53]. Данные ЭПР-спектроскопии для облучённого твёрдого этана при криогенных температурах свидетельствуют об образовании при радиолизе этильного радикала и атома водорода, хотя атомы водорода, вероятнее всего, не стабилизируются в твёрдом этане [45; 54; 55]. Эксперименты, связанные с радиолизом смеси C₂H₆ и C₂D₆, продемонстрировали, что при радиолизе этана возможно образование метилена [27].

В твёрдом этане, облучённом ионами гелия, зарегистрированы метан, ацетилен и этилен [30], ионами кислорода – метан и ацетилен [46], а протонами – метан, ацетилен, этилен, пропин, пропен, пропан и н-бутана [30; 56] (при этом не сообщается об идентификации каких-либо углеводородов с более высоким числом звеньев [30]). Аналогично радиолизу ионами азота [30], облучение этана и этилена ионами кислорода приводит к образованию гетероатомных молекул, а именно метанола [46].

При облучении этановых льдов электронами с энергией 5 кэВ при криогенных температурах методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии среди продуктов радиолиза обнаружены метан, ацетилен, этилен, этильный радикал, бутен и н-бутан [57]. В предложенной схеме превращений [57; 58] этильный радикал, этилен и ацетилен получают в результате последовательного дегидрирования этана, метан – разрыва С–С связи в этане ($C_2H_6 \rightarrow CH_4 + CH_2$; получающийся метилен может впоследствии рекомбинировать, образуя C_2H_4), н-бутан – рекомбинации этильных радикалов, а бутен – дегидрирования бутана. Отметим, что выход всех указанных молекул снижается с увеличением температуры льда при облучении, а в аморфном льду C_2H_6 эффективность образования всех продуктов радиолиза систематически выше, чем в кристаллических льдах этана при постоянной температуре [57]. Последующие исследования подтвердили образование рассматриваемых молекул, а также позволили идентифицировать группу из ещё 23 углеводородов с длиной цепи до C_{10} включительно. Насыщенные углеводороды из этой группы, как полагают, могут получаться за счёт «внедрения» метилена и, возможно, этилена по С–Н связи алканов или рекомбинации различных радикалов, а ненасыщенные – за счёт дегидрирования соответствующих насыщенных соединений [58].

Сравнивая имеющиеся результаты для различных углеводородов C_2 , можно отметить, что отличительной особенностью ацетиленовых льдов является сравнительно небольшой выход алканов при фотолизе или радиолизе, а также высокий выход продуктов конденсации. Облучение льдов этана и этилена до сравнительно больших доз тоже может приводить к формированию заметного количества различных олигомеров, что, вероятнее всего, объясняется промежуточным образованием C_2H_2 и его последующей полимеризацией [28–31].

В заключение этого пункта следует кратко рассмотреть возможные пути «холодного» астрохимического синтеза C_2 углеводородов. Обнаружено, что ацетилен, этилен и этан образуются во льдах метана при фотолизе и радиолизе, и предполагается, что этан образуется в результате рекомбинации метильных радикалов, а этилен и ацетилен – в результате последовательного дегидрирования этана. С другой стороны, последовательное гидрирование ацетилена может приводить к образованию этилена, и, в конечном итоге – этана, что указывает на сильную «взаимосвязь» этих углеводородов через последовательность реакций гидрирования и дегидрирования. Эти результаты, а

также данные по фотохимии и радиационной химии многокомпонентных систем, включающих в себя CH_4 , показывают, что фотолиз и радиолиз внеземных льдов, содержащих метан, по-видимому, можно считать ключевым каналом «холодного» астрохимического синтеза ацетилена, этилена и этана в межзвёздном пространстве [59].

1.2.2 Фотолиз и радиолиз многокомпонентных льдов, содержащих C_2 углеводороды

Как показывают наблюдения, существование C_2 углеводородов в межзвёздной среде в виде чистых льдов является довольно редким явлением. Намного более распространена ситуация, когда ацетилен, этилен и этан входят в состав различных многокомпонентных льдов [60; 61–63], и, как правило, льдов на основе наиболее распространённых молекул в космосе, таких, как, например, вода, оксиды углерода, аммиак и пр. Это объясняет интерес к изучению фотохимии и радиационной химии соответствующих многокомпонентных льдов. Показано, что ВУФ-фотолиз [24; 61] смешанных льдов $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию таких молекул, как оксиды углерода (CO и CO_2), формальдегид, метан, этан и метанол, а в результате радиолиза [61–66] этой системы получаются оксиды углерода (CO и CO_2), метан, этилен, этан, формальдегид, ацетальдегид, метанол и этанол. Как предполагается [63], этилен и этан получаются в результате последовательного радиационно-индуцированного гидрирования ацетилена, формальдегид и метанол – гидрирования монооксида углерода, CO_2 – окисления CO , этанол и ацетальдегид – в результате гидратации ацетилена и этилена.

Позднее в ИК-спектре льдов $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ после фотолиза и радиолиза [64] удалось идентифицировать полосы поглощения кетена и винилового спирта, большую роль в этом сыграли эксперименты с изотопным замещением. Виниловый спирт, который является первичным продуктом фотолиза и радиолиза льдов $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, вероятнее всего, образуется в результате гидратации ацетилена [65]. При более продолжительном облучении этот спирт начинает расходоваться, что связывают [64; 65] с его дегградацией до кетена, таутомеризацией в ацетальдегид и гидрированием до этанола. Предположительно в этой системе при облучении также могут протекать взаимопревращения кетена, ацетальдегида и этанола в результате гидрирования и дегидрирования [65].

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о возможных путях синтеза кетена при облучении льдов C_2H_2/H_2O [66]: эксперименты с акцептором положительных ионов и электронов показывают, что кетен, вероятнее всего, возникает по радикальному механизму. Образование кетена также наблюдалось при фотолизе и радиолизе неполярных льдов C_2H_2/O_2 и C_2H_2/CO_2 [66], которое, по-видимому, происходит в результате реакции атомов кислорода, получающихся из кислородсодержащих молекул, с ацетиленом (эта реакция также может иметь место во льдах C_2H_2/H_2O). Альтернативными путями синтеза кетена в системе C_2H_2/H_2O , а также, вероятно, во льдах C_2H_4/O_2 и C_2H_4/CO_2 , могут быть дегидрирование винилового спирта или ацетальдегида [66]. Указанные исследования явно показывают, что кетен является интермедиатом фотоиндуцированного и радиационно-индуцированного окисления C_2H_2 до CO в смешанных льдах ацетилена с молекулами-источниками атомов кислорода. Альтернативным каналом деградации кетена является дегидрирование, дающее кетенильный радикал, который также был идентифицирован в облучённых льдах [66]. При этом важно отметить, что механизм образования метана при облучении льдов C_2H_2/H_2O остаётся не до конца выясненным.

Необходимо отметить, что в работах [62; 63] также изучалась радиационная химия многокомпонентных смесей $C_2H_2/CH_4/H_2O$ и $C_2H_2/CH_4/CO/H_2O$, которая приводит к возникновению набора продуктов, похожего на тот, что получается при радиолизе льдов C_2H_2/H_2O (и небольшое количество пропана). Также обнаружено [63], что в результате радиолиза льдов C_2H_4/H_2O получают этан, метанол и этанол (а также виниловый спирт [64]), а в ИК-спектре облучённых льдов C_2H_6/H_2O зарегистрированы полосы этанола [63] и других молекул, наиболее значимыми из которых являются метан, ацетилен, этилен, оксиды углерода, формальдегид и метанол [67].

ВУФ-фотолиз льдов C_2H_2/CO_2 [68] приводит к разложению CO_2 на CO и O (1D) с последующей реакцией атома кислорода с C_2H_2 с образованием кетена, что подтверждает результаты более ранних исследований [66]. Реакция $C_2H_2 + O(^1D)$ не зависит от температуры в диапазоне 9–52 K, что также согласуется с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными [68].

Реакция $C_2H_4 + O(^1D)$, протекающая при ВУФ-фотолизе льдов C_2H_4/CO_2 , приводит к синтезу ацетальдегида и этиленоксида в соотношении примерно 1:1. Скорость реакции этилена с атомами кислорода не зависит от температуры до 25 K, а

затем начинает возрастать, что, по-видимому, связано со увеличением вклада реакции этилена с атомами $O(^3P)$, имеющей кинетический барьер [68]. Радиолит смешанных льдов C_2H_4/CO_2 электронами с энергией 5 кэВ при 11 К приводит к образованию ацетальдегида, этиленоксида и винилового спирта в результате реакции этилена с атомами кислорода, причём при радиолите диоксида углерода, вероятнее всего, получаются как атомы $O(^1D)$, так и атомы $O(^3P)$ [69]. Присоединение атома кислорода к двойной связи этилена может приводить к синтезу этиленоксида и образованию бирадикала оксирена, который затем перегруппировывается в ацетальдегид в результате миграции атома водорода; «внедрение» атома кислорода по C–H связи в C_2H_4 даёт виниловый спирт [69].

В результате ВУФ-фотолиза системы C_2H_6/CO_2 протекает реакция $C_2H_6 + O(^1D)$, в результате которой образуются этанол и ацетальдегид в соотношении примерно 3:1, причём скорость этой реакции не зависит от температуры в диапазоне 9–40 К [68; 70]. Формирование этанола и ацетальдегида в результате реакции $C_2H_6 + O(^1D)$ также подтверждают результаты экспериментов по фотолизу смешанных льдов C_2H_6/O_3 [70]. Кетен, обнаруженный во льдах C_2H_6/CO_2 и C_2H_4/CO_2 после ВУФ-облучения, вероятнее всего, получается в результате вторичных фотохимических реакций [68].

По данным ИК-спектроскопии [71], облучение смешанных льдов C_2H_2/CO электронами с энергией 5 кэВ приводит к образованию циклопропенона, пропинала, формильного радикала, винилацетилена, оксидов углерода (C_3O , C_3O_2 и C_5O). Стоит заметить, что винилацетилен образуется в облучённых льдах чистого C_2H_2 , а C_3O , C_3O_2 и C_5O – в льдах чистого CO. Третий изомер H_2C_3O – пропадиенон – предположительно идентифицирован в ИК-спектрах. Масс-спектрометрия подтвердила наличие молекул H_2C_3O , однако не позволила идентифицировать конкретные изомеры, которые образуются в результате радиолита. Анализ этой системы, облучённой электронами, с помощью масс-спектрометрии с селективной ионизацией отдельных изомеров, дал дополнительное подтверждение образованию циклопропенона и пропинала, но не пропадиенона [72; 73]. Формильный радикал, как предполагается, образуется в результате гидрирования CO, а пропиаль, соответственно, получается путём переноса атома водорода с ацетилена на CO и последующей рекомбинации получившейся радикальной пары ($C_2H_2 + CO \rightarrow C_2H^{\bullet} + HCO^{\bullet} \rightarrow HCCCHO$). Результаты квантово-химических расчётов показывают, что циклопропенон может получаться в результате

реакции присоединения триплетно-возбуждённой окиси углерода к ацетилену в основном состоянии ($C_2H_2 + CO^* (T_1) \rightarrow \text{ц-}H_2C_3O$) и наоборот ($C_2H_2^* (T_1) + CO \rightarrow \text{ц-}H_2C_3O$), причём указанные реакции могут также вносить вклад в синтез пропинала [71]. Последующие эксперименты [74] по УФ-фотолизу льдов C_2D_2/CO демонстрируют, что реакция протекает при фотолизе излучением с длинами волн 222 и 249 нм, но не идёт при фотолизе с $\lambda = 288$ нм. Возбуждению при этих длинах волн отвечают электронные состояния C_2D_2 S_1 , T_2 и T_1 , а для заселения низшего возбуждённого состояния (T_1) CO нужно затратить энергию, соответствующую длине волны около 206 нм (при этом невозможно вызвать фрагментацию или ионизацию C_2H_2 и CO). Таким образом, образование циклопропенона возможно в результате реакции CO в основном состоянии с $C_2H_2^* (S_1)$ и $C_2H_2^* (T_2)$, но не с $C_2H_2^* (T_1)$, что подтверждается квантово-химическими расчётами [74].

Анализ льдов C_2H_4/CO , облучённых электронами с энергией 5 кэВ, с помощью ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии с селективной ионизацией отдельных изомеров позволил зарегистрировать синтез таких H_4C_3O изомеров, как циклопропанон и пропеналь. По аналогии со льдами C_2H_2/CO , было высказано предположение, что пропеналь образуется за счёт переноса водорода с этилена на окись углерода и последующей рекомбинации радикальной пары ($C_2H_4 + CO \rightarrow C_2H_3^* + HCO^* \rightarrow H_2CCHCHO$). Циклопропанон, соответственно, образуется путём реакции триплетно-возбуждённого монооксида углерода с этиленом в основном состоянии и наоборот – триплетно-возбуждённого C_2H_4 с CO в основном состоянии [75].

Отметим, что в ИК-спектре льдов C_2H_2/CO , C_2H_4/CO и C_2H_6/CO после ВУФ-фотолиза не найдено никаких дополнительных молекул, которые не обнаруживаются при фотолизе твёрдого этана, этилена, ацетилена и монооксида углерода (за исключением формильного радикала) [68]. Однако при облучении этих же льдов высокоэнергетическими электронами, по данным масс-спектрометрии, получается большое количество молекул с брутто-формулой $H_nC_kO_m$ ($n = 2-14$; $k = 2-6$; $m = 1-3$), включающее в себя различные кетены, альдегиды, кетоны, спирты, простые эфиры и бифункциональные соединения [72].

Радиолиз твёрдой смеси C_2D_2/N_2O низкоэнергетическими электронами изучался с помощью электронно-стимулированной десорбции и рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии. Первый метод анализа показывает молекулы, образующиеся на границе плёнка-вакуум, и демонстрирует образование сравнительно большого количества ионов, среди которых можно выделить OD^+ , OD^- , CN^- , D_2CO^+ , DC_2N^- , $D_2C_2N^-$, $D_2C_2O^+$, $D_2C_3O^+$, $D_2C_4O^+$, D_2CNO^+ , $D_2C_2NO^+$ и $D_2C_3NO^+$. Второй метод указывает на молекулы, образующиеся в результате реакций, протекающих в объёме твёрдой плёнки, и свидетельствует о синтезе молекул с функциональными группами C–O, C=O и O–C=O [76].

1.2.3 Фотоллиз и радиоллиз C_2 углеводородов в матрицах твёрдых благородных газов

Основная часть исследований по фотоллизу и радиоллизу различных молекул (в частности, C_2 углеводородов) в условиях матричной изоляции, проводимых с середины прошлого века, была направлена на получение спектроскопической информации о различных высокореакционноспособных интермедиатах [77]. При этом о механизме фотохимических и радиационно-химических превращений ацетилен, этилена и этана в матрицах твёрдых благородных газов известно очень мало.

Как показывают результаты исследований методами ИК-спектроскопии и ЭСП, ВУФ-фотоллиз ацетилен в неоне и аргоне приводит к образованию C_2 и C_2H^* [24; 78–82]. Интересно заметить, что при ВУФ-фотоллизе ($\lambda = 193$ нм) ацетилен в Ar обнаружены C_2 и C_2H^* , а в Xe – только C_2 , что свидетельствует о влиянии матрицы на протекающие фотохимические превращения. C_2 в Xe образуется также при облучении системы C_2H_2/Xe излучением с длиной волны 248 нм: ацетилен не поглощает излучение с этой длиной волны, в то время как двухфотонное поглощение может привести к возбуждению атома Xe, который затем передаёт возбуждение на изолированную молекулу ацетилен. В Ar никаких фотохимических превращений при фотоллизе излучением с длиной волны 248 нм не наблюдается, поскольку энергии двух фотонов недостаточно для возбуждения атома Ar [79].

В Kr и Xe фотоллиз и радиоллиз ацетилен также использовался для получения гидридов благородных газов – необычных соединений с общей формулой HN_gY . Разогрев облучённых матриц C_2H_2/Kr и C_2H_2/Xe приводит к активации диффузии атомов водорода и их последующими реакциями с образованием $NKrCCH$, $NXeH$, $NXeCC^*$, $NXeCCH$ и $NXeCCXeH$, что свидетельствует об образовании фрагментов H^* , C_2 и C_2H^* из ацетилен [81; 82]. Анализ соотношения атомов водорода к этинильному радикалу в

ЭПР-спектре облучённого ацетилена в матрицах ксенона [81] и криптона [82] показывает, что оно близко к единице при небольших дозах и увеличивается с ростом дозы. Полученные данные свидетельствуют о последовательном радиационно-индуцированном дегидрировании C_2H_2 до C_2 . Однако для аргоновой матрицы подобная информация отсутствует.

Стоит отметить, что ацетилен склонен образовывать мультимеры при формировании твёрдой матрицы. Радиационная химия мультимеров ацетилена ярко иллюстрирует его склонность к полимеризации: например, из димеров ацетилена могут получаться бутадиин, винилацетилен, циклобутадиен [79], тримеров – бензол [79; 83], тетрамеров – длинные углеродные цепи из восьми атомов углерода [80]. При этом димеры ацетилена в ксеноновой матрице при прямом поглощении фотона ($\lambda = 193$ нм) демонстрируют иные фотохимические превращения, чем димеры, активированные передачей возбуждения от матричного окружения ($\lambda = 248$ нм). В первом случае наблюдается образование бутадиина и винилацетилена, а во втором случае также обнаруживается циклобутадиен. При фотолизе светом с $\lambda = 248$ нм также растёт эффективность синтеза винилацетилена, а эффективность образования бутадиина, наоборот, снижается [79]. Это является яркой иллюстрацией зависимости фотохимических превращений от способа активации в матрицах.

В результате ВУФ-фотолиза системы C_2H_4/Ne по данным ИК-спектроскопии получают C_2H^+ , C_2H_2 и $C_2H_3^+$ [84], а для $C_2H_6/Ar - CH_4$, C_2H_2 и C_2H_4 [70]. Данные ЭПР показывают, что γ -радиолиз этана в ксеноновой матрице при 4.2 К [85] приводит к образованию $C_2H_5^+$ и H^+ , а радиолиз этилена – $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$ и H^+ . Таким образом, основным процессом, наблюдаемым в результате облучения C_2 углеводородов в условиях матричной изоляции, является отщепление водорода.

1.3 Фотохимия и радиационная химия H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO

1.3.1 Фотолиз и радиолиз чистых веществ

Фотохимия кетена наиболее подробно изучена в газовой фазе, и совсем немного данных на сегодняшний момент получено по фотолизу кетена в конденсированной среде. При этом о радиационной химии чистого кетена неизвестно практически ничего. Кетен поглощает УФ-излучение в области 265–385 нм, и его спектр в этой области представляет собой ряд диффузных полос поглощения. Эти полосы связывают с

переходом в первое синглетное возбуждённое состояние, т.е. с электронным переходом с π -орбитали C=C связи на π^* -орбиталь C=O связи в молекуле H_2CCO [86; 87]. Основным процессом при УФ-фотолизе кетена в газовой фазе излучением с длиной волны 313 нм является диссоциация на метилен и окись углерода [86]. Эффективность фрагментации кетена при низких давлениях при фотолизе таким излучением близка к единице и снижается с увеличением длины волны. Отношение выходов синглетной и триплетной форм CH_2 также зависит от длины волны: обнаружено, что первая форма преобладает при фотолизе с $\lambda = 313$ нм, а последняя – при фотолизе с $\lambda = 366$ нм. Рекомбинация получающегося метилена или его реакция с молекулой H_2CCO приводит к образованию этилена. Вторая реакция объясняет высокое значение квантового выхода CO, примерно равное двум (соотношение $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$ составляет около 2.2: выше двух, поскольку при фотолизе также получаются ацетилен и этан). Ключевыми продуктами фотолиза кетена излучением с длиной волны 213.9 нм являются монооксид углерода и этилен: квантовые выходы составляют 2 и 0.8, соответственно [86]. В результате фотолиза образуются также водород, ацетилен и этан. Анализ электронного состояния метилена при фотолизе кетена в присутствии н-бутана (по-разному реагирует с синглетной и триплетной формами CH_2), показывает, что примерно 70 % метилена получается в синглетной форме [86; 87]. Предложенный механизм фотолиза подразумевает переход кетена в первое синглетное возбуждённое состояние при поглощении фотона. Затем H_2CCO^* (S_1) претерпевает неадиабатический переход в электронное состояние S_0 или T_1 , а из этих состояний происходит фрагментация кетена с образованием окиси углерода и синглетной и триплетной формы метилена, соответственно [88].

ВУФ-фотолиз ($\lambda = 193$ нм) кетена в газовой фазе также приводит к его распаду на метилен и окись углерода (CH_2 образуется как в триплетной, так и в синглетной форме; соотношение примерно 3.3:1). Дополнительно обнаружены ещё два канала распада кетена ($\text{HCCO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ и $\text{CCO} + \text{H}_2$), квантовые выходы которых составляют 0.107 и 0.072, соответственно [89]. Анализ продуктов ВУФ-фотолиза H_2CCO с помощью масс-спектрометрии демонстрирует, что доля дегидрирования до кетенильного радикала составляет 17 ± 7 %, а на фрагментацию до монооксида углерода и метилена в синглетной и триплетной форме приходится 66 ± 8 % и 6 ± 9 %, соответственно [90]. Последнее наблюдение значительно отличается от результатов, полученных ранее [89].

Расхождение, вероятно, связано с тем, что в работе [89] кетен получали пиролизом дикетена, его чистота составляла более 96 %, а аллен являлся основной примесью. Поскольку ВУФ-фотолиз кетена изучался путём измерения выхода атомарного водорода [89], присутствие значимого количества аллена, фотолиз которого весьма эффективно приводит к образованию атомов водорода, представляет собой проблему с точки зрения анализа экспериментальных данных. Кроме того, бимолекулярная реакция метилена с образованием атомов водорода также могла сильно повлиять на полученные результаты [90]. Как показывает масс-спектрометрия, распад на CH_2 и CO также является доминирующей реакцией (97 %) при ВУФ-фотолизе кетена в газовой фазе излучением с длиной волны 157.6 нм, в то время как доля каналов $\text{HCCO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ и $\text{HCO}^\bullet + \text{CH}^\bullet$ составляет всего 2.1 и 0.9 %, соответственно [91]. Анализ механизма фотолиза кетена при более коротких длинах волн (примерно 193–215 нм), соответствующих ВУФ-фотолизу и включающих в себя возможность заселения S_2 состояния кетена, показывает [88], что $\text{H}_2\text{CCO}^*(S_2)$ может очень быстро релаксировать в более низколежащие электронные состояния S_1 , T_1 и S_0 пятью разными неадиабатическими путями. Далее из состояний S_1 , T_1 и S_0 возможна фрагментация кетена на $\text{CH}_2 + \text{CO}$. Как было отмечено выше, фрагментация $\text{H}_2\text{CCO}^*(T_1)$ приводит к образованию триплетной формы метилена, а кетена в электронном состоянии S_0 – синглетной формы этого карбена. Из $\text{H}_2\text{CCO}^*(S_1)$ также получается возбуждённая синглетная форма CH_2 . Путь фрагментации через T_1 выглядит наиболее предпочтительным с энергетической точки зрения. Фрагментация через электронное состояние S_0 может конкурировать с диссоциацией через T_1 , однако эффективность этого процесса зависит от величины избыточной энергии. Распад на $\text{HCCO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ может протекать как через состояние T_1 , так и через S_0 , а диссоциация на $\text{CCO} + \text{H}_2$ происходит исключительно из основного электронного состояния, причём диссоциация может включать как адиабатические, так и неадиабатические процессы, с образованием синглетной и триплетной формы CCO , соответственно [88].

ВУФ-фотолиз ($\lambda = 121.6$ нм) конденсированного кетена при 10 К в основном приводит к образованию метана, ацетальдегида, а также органического твёрдого остатка, который остаётся стабильным даже при 300 К. Результаты ИК-спектроскопии указывают на то, что полученный остаток, по-видимому, является поликетеном,

который получается в результате фотополимеризации кетена при криогенных температурах [92].

О фотолизе или радиоллизе винилового спирта на данный момент не получено практически никаких данных ввиду того, что при нормальных условиях этот спирт легко превращается в ацетальдегид. Фотохимия ацетальдегида в газовой фазе, напротив, исследовалась в течение десятилетий [87; 93], и к сегодняшнему дню изучена довольно хорошо. Установлено, что первичными процессами, протекающими при УФ-фотолизе ($\lambda = 280\text{--}315$ нм) ацетальдегида [87; 93] являются распад на $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$, $\text{CH}_4 + \text{CO}$ и $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{H}^\bullet$, хотя вклад последнего канала пренебрежимо мал в этом диапазоне длин волн. Квантовый выход третьей реакции составляет около 0.025 при фотолизе светом с $\lambda = 300$ нм и падает до нуля при фотолизе светом с $\lambda = 320$ нм. В обозначенном диапазоне длин волн ($\lambda = 280\text{--}315$ нм) преобладает канал фрагментации на метильный и формильный радикалы (квантовые выходы реакций $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ и $\text{CH}_4 + \text{CO}$ при фотолизе с $\lambda = 280$ нм составляют, соответственно, 0.58 и 0.06) [93]. Разрыв C–C связи в ацетальдегиде при фотолизе в указанной области длин волн протекает практически исключительно через ИКК $S_1 \rightarrow T_1$, при этом на пути фрагментации $\text{CH}_3\text{CHO}^* (T_1)$ до $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ имеется небольшой энергетический барьер. Внутренняя конверсия $S_1 \rightarrow S_0$ или две последовательные ИКК ($S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$) могут приводить к заселению колебательно-возбуждённого состояния S_0 , которое, в свою очередь, может релаксировать по трём указанным выше каналам [94]. С уменьшением длины волны вклад фрагментации на молекулярные продукты становится более значимым, и при длине волны менее 266 нм этот процесс начинает доминировать [93], в то время как оставшиеся 16 %, вероятнее всего, являются продуктами распада колебательно-возбуждённых молекул ацетальдегида в состоянии S_0 [95].

При фотолизе чистого ацетальдегида в газовой фазе излучением с длиной волны 295–330 нм также зарегистрирован виниловый спирт. Установлено, что виниловый спирт является первичным продуктом столкновительно-индуцированной фототаутомеризации ацетальдегида [96]. Сравнительно недавно был обнаружен канал фрагментации ацетальдегида на $\text{H}_2\text{CCO} + \text{H}_2$ (квантовый выход при фотолизе с $\lambda = 305$ нм незначителен и составляет около 0.0075). Сравнение экспериментальных данных и теоретического моделирования показало, что эта реакция, по-видимому, протекает не через ПС на ППЭ основного состояния ацетальдегида, а иными путями,

вероятнее всего, через процесс «блуждания» атома водорода [97]. При длине волны менее 294 нм канал диссоциации на три фрагмента ($\text{CH}_3^\bullet + \text{CO} + \text{H}^\bullet$) становится термодинамически возможным. Вывод о существовании такого канала при фотолизе ацетальдегида излучением с длиной волны 248 нм был сделан на основе сравнения первичных квантовых выходов CH_3^\bullet , CO и H^\bullet [98], а также в результате анализа данных время-разрешённой ИК-спектроскопии [99].

Сравнительно недавно опубликована подробная схема процессов при фотолизе ацетальдегида излучением с длиной волны 267 нм, приводящих к фрагментации на $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ и $\text{CH}_4 + \text{CO}$ [100], а также оценены скорости и вклады отдельных стадий и потери энергии на каждой из стадий [101]. Состояние CH_3CHO^* (S_1), заселённое в результате поглощения фотона, преимущественно (85 %) претерпевает ИКК в состояние CH_3CHO^* (T_1). Пятая часть CH_3CHO^* (T_1) (18 % от всего возбуждённого ацетальдегида) преодолевает барьер фрагментации и распадается на $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$, а большинство молекул в состояниях CH_3CHO^* (T_1) (67 %) переходят в основное электронное состояние через ИКК. Далее примерно треть «горячих» состояний CH_3CHO^* (S_0) могут таутомеризоваться в колебательно-возбуждённый виниловый спирт в основном электронном состоянии, который затем претерпевает ИКК $S_0 \rightarrow T_1$, а после – таутомеризацию обратно в CH_3CHO^* (T_1) (эти состояния далее могут диссоциировать на $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$, как указано выше). Две трети «горячих» состояний CH_3CHO^* (S_0) в итоге превращаются в молекулярные продукты ($\text{CH}_4 + \text{CO}$) либо проходя через ПС (37 %), либо трансформируясь иными путями (через «блуждание», 7.5 %). Оставшиеся состояния CH_3CHO^* (S_1) проходят через ПС и достигают конического пересечения S_1/S_0 . В точке конического пересечения S_1/S_0 реакционный путь раздваивается: треть молекул превращаются в «горячие» CH_3CHO^* (S_0), дающие, в конечном счете, метан и окись углерода (5.5 %), а две трети молекул – распадаются на радикальные фрагменты $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ (9.5 %).

Несколько иные фотохимические превращения наблюдаются при ВУФ-фотолизе ($\lambda = 157.6$ нм) ацетальдегида в газовой фазе [102]. При поглощении фотона с такой энергией заселяется Ридберговское состояние ацетальдегида ($n \rightarrow 3p$), которое затем преимущественно неадиабатически релаксирует в T_1 и S_0 состояния CH_3CHO . В результате фотолиза обнаружили такие продукты, как H^\bullet , H_2 , CH_2 , CH_3^\bullet , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, OH^\bullet , H_2O , CO , HCO^\bullet , H_2CO , H_2CCO , $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$, и установили шесть первичных каналов

фотофрагментации ацетальдегида: $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{H}^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCO}^\bullet$, $\text{H}_2\text{CCO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet + \text{OH}^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, причём часть ацетильных и формильных радикалов могут претерпевать дальнейшую фрагментацию. Доминирующим процессом (50 %) при фотолизе ацетальдегида является диссоциация на три фрагмента ($\text{CH}_3^\bullet + \text{CO} + \text{H}^\bullet$). На основе анализа кинетических энергий образующихся продуктов фотолиза было высказано предположение, что разрыв С–С и формильной С–Н связей в ацетальдегиде происходит преимущественно из состояния T_1 , а образование H_2 и CH_2 – из «горячего» состояния S_0 . Распад на $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet + \text{OH}^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, вероятнее всего, предполагает таутомеризацию ацетальдегида в виниловый спирт на ППЭ основного состояния, что приоткрывает завесу тайны над фотохимией винилового спирта.

В ЭПР-спектре жидкого ацетальдегида после фотолиза обнаружены сигналы радикалов $\text{CH}_3\text{CHOH}^\bullet$ и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{H}^\bullet$. Вероятнее всего, возбуждённая молекула ацетальдегида отрывает атом водорода от соседней молекулы CH_3CHO . Ацетильный радикал обладает очень высокой реакционной способностью и присоединяется к соседней молекуле ацетальдегида, образуя $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{H}^\bullet$ радикал [103].

В отличие от фотохимии, о радиационной химии ацетальдегида известно гораздо меньше. Основными продуктами γ -радиолиза паров ацетальдегида [104] являются водород, метан и окись углерода, кроме того, установлено также образование C_2H_6 , CH_3COCH_3 и $(\text{CH}_3\text{CO})_2$. Добавление акцептора радикалов (NO^\bullet) заметно снижает выходы H_2 и CH_4 , что указывает на высокий вклад радикальных процессов в их образование. Установлено, что выходы первичных ионов $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$, $\text{CH}_3\text{CO}^+ (+\text{H}^\bullet)$ и $\text{HCO}^+ (+\text{CH}_3^\bullet)$ составляют, соответственно, 0.85, 0.49 и 1.85 $(100 \text{ эВ})^{-1}$. Дальнейшая нейтрализация ионов $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$ и $\text{CH}_3\text{CO}^+ (+\text{H}^\bullet)$ приводит к наблюдаемой реакции $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{H}^\bullet$; $G = 1.34 (100 \text{ эВ})^{-1}$, а иона $\text{HCO}^+ (+\text{CH}_3^\bullet)$ – к реакции $\text{CH}_3^\bullet + \text{CO} + \text{H}^\bullet$; $G = 1.85 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Синхронное облучение ацетальдегида в газовой фазе ВУФ-лазером ($\lambda = 118.2 \text{ нм}$) и УФ-лазером (длина волны может варьироваться в диапазоне от 210 до 390 нм в зависимости от целей эксперимента) позволило изучить реакции электронно-возбуждённого катион-радикала ацетальдегида. Обнаружены четыре канала фотофрагментации $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$, а именно диссоциация на $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^\bullet$, $\text{CH}_4^{+\bullet} + \text{CO}$, $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3^\bullet$ и $\text{CH}_3^+ + \text{HCO}^\bullet$. Первые три канала наблюдаются во всём исследуемом диапазоне длин волн ($\lambda = 210\text{--}390 \text{ нм}$), в то время как последний проявляется только при фотолизе излучением с длиной волны менее 317 нм [105].

В ЭПР-спектре твёрдого ацетальдегида при 77 К после облучения наблюдаются сигналы ацетильного радикала и радикала алкильного типа (структуру последнего сложно установить однозначно из представленных данных) [106]. При помощи термодесорбционной масс-спектрометрии, обнаружено, что при радиолизе твёрдых плёнок ацетальдегида низкоэнергетическими электронами (4–15 К) получают CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Для объяснения наблюдаемого набора продуктов в работе [107] была предложена следующая схема реакций: первичный процесс – распад молекулы ацетальдегида на $\text{CH}_3\cdot + \text{CO} + \text{H}\cdot$; далее метан образуется в результате рекомбинации $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{H}\cdot$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – последовательного гидрирования ацетальдегида; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ – отщепления водорода от ацетальдегида ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO}\cdot + \text{H}_2$) и последующего присоединения $\text{CH}_3\cdot$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ – последовательного присоединения водорода и метильного радикала к ацетальдегиду. Этилен, по-видимому, получается путём дегидрирования этанола, а CO_2 – реакции CO с атомом кислорода (атом кислорода, вероятно, образуется в результате радиационно-индуцированной диссоциации CO). В ИК-спектре льдов ацетальдегида, облучённых протонами при 18 К, наблюдаются полосы поглощения CH_4 , CO , CO_2 , H_2CCO , $\text{CH}_2\text{CHO}\cdot$ и $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ [108]. Радиолиз твёрдого ацетальдегида электронами с энергией 5 кэВ при 5 К, по данным ИК-спектроскопии, приводит к образованию метана, окиси углерода и ацетильного радикала, а в масс-спектре наблюдаются сигналы кетена, винилового спирта, ацетона (по-видимому, в результате рекомбинации ацетильных и метильных радикалов), а также протонированного димера ацетальдегида. Эксперименты по облучению льдов CH_3CHO , CD_3CDO и смеси $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CD}_3\text{CDO}$ показали, что образование винилового спирта в рассматриваемой системе может происходить тремя путями. Основным каналом является внутримолекулярный перенос водорода. Также виниловый спирт может получаться путём межмолекулярной передачи водорода в димере ацетальдегида, в котором молекулы связаны водородной связью между атомом кислорода и метильным водородом, и в результате гидрирования кетена, но этот канал является незначительным [109]. Кроме того, во льдах ацетальдегида при облучении высокоэнергетическими электронами может получаться 2,3-бутадиенон, как за счёт рекомбинации ацетильных радикалов, так и, вероятно, в результате радиационно-индуцированной реакции кетена с ацетальдегидом. Интересно отметить, что 2,3-бутадиенон также образуется при облучении смешанных льдов ацетальдегида и воды в

соотношении 1:10, что указывает на высокую эффективность реакций образования этого соединения [110].

«Холодный» фотохимический и радиационно-химический синтез кетена, винилового спирта и ацетальдегида в межзвёздных льдах может протекать разными путями. На основании анализа экспериментальных данных, полученных для облучённых льдов CH_4/CO , выдвинуто предположение, что кетен может получаться в результате радиационно-индуцированного дегидрирования метана и последующей реакции метилена с окисью углерода. Другой путь состоит в промежуточном образовании CSO через реакцию CO с атомом углерода (образуется в результате радиационно-индуцированной диссоциации CO) и его последовательном гидрировании [111]. Как уже отмечалось ранее (см. пункт 1.2.2), альтернативным путём формирования кетена в межзвёздных льдах может быть реакция атома кислорода, образующегося в результате фотоиндуцированной или радиационно-индуцированной диссоциации кислородсодержащих молекул (H_2O , CO_2 , O_2 и пр.) с ацетиленом [64–66; 68], что подтверждается результатами экспериментов по матричной изоляции [112]. В облучённых льдах CH_4/CO дополнительно идентифицированы виниловый спирт и ацетальдегид. Вероятнее всего, ацетальдегид образуется в результате переноса водорода с метана на окись углерода с последующей рекомбинацией метильного и формильного радикала, а виниловый спирт [113] – в результате таутомеризации ацетальдегида [109]. Кроме того, виниловый спирт и ацетальдегид могут быть получены путём реакции атомов кислорода с этиленом, аналогично образованию кетена из ацетилена [64–66; 68]. Стоит отметить, что синтез CH_2CHOH и CH_3CHO также наблюдался в результате реакции атомов кислорода с этиленом в аргоновой матрице [114]. Помимо того, фотоиндуцированная или радиационно-индуцированная реакция атомов кислорода с этаном может приводить к синтезу ацетальдегида [68–70]. Образование ацетальдегида и винилового спирта в облучённых льдах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ позволяет предположить ещё один возможный способ их синтеза в межзвёздных льдах – путём гидратации ацетилена [61–65]. Кроме того, как уже было отмечено выше, ацетальдегид и виниловый спирт могут трансформироваться друг в друга в результате таутомерии [109]. Оба изомера также могут превращаться в кетен в результате дегидрирования [64–66; 68; 114], и, напротив, в результате гидрирования кетена возможен синтез винилового спирта и ацетальдегида [65], что демонстрирует

потенциальную взаимосвязь между рассматриваемыми молекулами в межзвёздном пространстве.

*1.3.2 Фотолит и радиолит многокомпонентных льдов,
содержащих H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO*

В литературе не обнаружено данных по фотолиту или радиолиту смешанных льдов, полученных соосаждением кетена или винилового спирта с другими молекулами, что, по-видимому, обусловлено нестабильностью H_2CCO и CH_2CHOH в газовой фазе. Однако и кетен, и виниловый спирт были получены в результате фотолита или радиолита смешанных льдов метана и окиси углерода [66; 111], а также в смешанных льдах ацетиленов или этиленов с кислородсодержащими молекулами (см. пункт 1.2.2). Эти исследования позволяют понять, какие каналы фотохимических и радиационно-химических превращений кетена и винилового спирта, вероятнее всего, могут протекать в смешанных льдах. Как уже было отмечено ранее, в смешанных льдах возможна реакция фотоиндуцированной и радиационно-индуцированной деградации кетена до CO [65; 68], таутомеризация винилового спирта в ацетальдегид [65], а также гидрирование и дегидрирование кетена и винилового спирта [64–66; 68]. Кетен легко вступает в реакции присоединения по двойной связи с различными молекулами: например, в реакции с H_2O получается уксусная кислота, с CH_3OH – метилформиат, а с NH_3 – ацетамид, и такие реакции, в принципе, могут быть ожидаемы при фотолите или радиолите смешанных льдов [66]. Если аналогичные реакции могут протекать при фотолите или радиолите межзвёздных льдов, содержащих виниловый спирт, то в качестве продуктов следует ожидать образования различных бифункциональных спиртов.

Анализ продуктов радиолита смешанных льдов ацетальдегида и воды высокоэнергетическими электронами с помощью комбинации ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии показал, что в результате образуется уксусная кислота. Эксперименты с изотопным замещением показывают, что, вероятнее всего, уксусная кислота получается в результате рекомбинации ацетильного и гидроксильного радикалов, а вклад реакции внедрения атома кислорода по формильной $C-H$ связи ацетальдегида довольно мал [115]. Как было отмечено ранее, в результате радиолита этих льдов также получается 2,3-бутадиенон [110; 115]. В смешанных льдах ацетальдегида и диоксида углерода установлено образование пировиноградной кислоты

в результате радиационно-индуцированных процессов. Предполагается, что дегидрирование ацетальдегида может приводить к образованию «горячих» атомов водорода, которые реагируют с CO_2 , образуя радикал HOCO^\bullet . В свою очередь, рекомбинация радикалов HOCO^\bullet и $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ должна приводить к синтезу CH_3COCOON . Необходимо заметить, что в этом случае ИК-спектроскопия не дала однозначных свидетельств образования пировиноградной кислоты в твёрдой фазе, а надёжная идентификация этой кислоты выполнена на основе данных масс-спектрометрии. В связи с этим нельзя однозначно сказать, в какой фазе образуется пировиноградная кислота – непосредственно в объёме льда или после испарения льда в результате реакций в газовой фазе [116].

1.3.3 Фотолиз и радиолиз H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO в матрицах твёрдых благородных газов

Фотолиз кетена, полученного пиролизом уксусного ангидрида, в аргоновой матрице излучением с длиной волны 308 нм приводит к его изомеризации в этинол и образованию таких молекул, как этилен, окись углерода, а также некоторого числа слабых неидентифицированных полос поглощения в области $2100\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ [117]. Обратная фотоизомеризация этинола в кетен возможна при фотолизе более коротковолновым излучением ($\lambda < 248\text{ нм}$) [117; 118]. В ЭПР-спектре образца $\text{H}_2\text{CCO}/\text{Xe}$ 1:1000 после ВУФ-фотолиза ($\lambda = 185\text{ нм}$) не обнаружено сигналов метилена, однако наблюдается широкий сигнал неидентифицированного радикала, центр которого находится примерно при 320 мТл. Он имеет частично разрешённую структуру, практически не меняется при отжиге матрицы до 35 К, а порядок концентрации парамагнитных частиц, которые ему соответствуют, составляет около 10^{-3} М [119]. В результате ВУФ-фотолиза матриц $\text{H}_2\text{CCO}/\text{Ne}$ обнаружены как продукты дегидрирования кетена, а именно HCCO^\bullet и CCO , так и такие молекулы, как CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , C_3O , C_4O , H_2CO и CH_3CHO . Отметим, что в цитируемой работе изучались концентрированные образцы (соотношение 1:100), поэтому в образование многих из этих соединений может вносить существенный вклад фотолиз мультимеров кетена [92].

Виниловый спирт в аргоновой матрице был синтезирован в результате реакции атомарного кислорода с этиленом при фотолизе образца $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_3/\text{Ar}$ (при этом виниловый спирт может получаться в возбуждённом состоянии). Первичным продуктом

фотолиза этого образца также является кетен, который, по-видимому, образуется путём диссоциации возбуждённых состояний винилового спирта [114].

В ИК-спектре матрицы $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ar}$, облучённой излучением ртутной лампы среднего давления, зарегистрированы полосы поглощения метана и окиси углерода; аналогичные продукты фотолиза наблюдаются и в случае матрицы $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ [120]. Данные по исследованию фотолиза ацетальдегида в матрицах благородных газов излучением с меньшими длинами волн отсутствуют, однако в результате фотолиза матрицы $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ излучением водородной лампы возникают такие продукты, как CH_4 , CO , H_2CCO , а также комплекс $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ [121].

В спектрах ЭПР продуктов радиолиза $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ar}$ в присутствии акцептора электронов (CFCl_3) были идентифицированы катион-радикал CH_3CHO^+ и CH_3^\bullet (метильный радикал получается в результате фрагментации катион-радикала ацетальдегида). Кроме того, в ЭПР-спектре обнаружены сигналы парамагнитной частицы с формулой $\text{CH}_2\text{R}^\bullet$, которой может быть как радикал $\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet$ (образуется в результате депротонирования катион-радикала ацетальдегида), так и дистонический катион-радикал CH_2CHOH^+ (получается путём переноса атома водорода в катион-радикала ацетальдегида) [122]. Совсем иная картина наблюдается в ксеноновой матрице. Анализ ЭПР-спектра матрицы $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ (в присутствии акцептора электронов – CFCl_3), облучённой высокоэнергетическими электронами, указывает на наличие в матрице ацетильного радикала. Выход атомов водорода при этом пренебрежимо мал, а сигналы катион-радикала ацетальдегида не зарегистрированы (вероятнее всего, из-за эффективного депротонирования, в результате которого получается ацетильный радикал). Однако можно отметить, что ЭПР-спектр дистонического катион-радикала CH_2CHOH^+ , вероятно, не должен заметно отличаться от спектра $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ из-за малой величины расщепления на протоне, связанного с атомом кислорода. Образование дистонических катион-радикалов такого типа весьма выгодно с термодинамической точки зрения, но затруднено по кинетическим причинам, однако ксеноновая матрица может существенно снижать высоту барьера перегруппировки в дистонический катион-радикал («матричный катализ») [123]. Интересно отметить, что фотолиз облучённого образца видимым светом при 16 К приводит к частичному разложению $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикала на $\text{CH}_3^\bullet + \text{CO}^\bullet$, причём ацетильный радикал восстанавливается при последующем отжиге матрицы до 80 К [123].

1.4 Заключение по обзору литературы

Проведённый в данной главе анализ доступной литературы показывает, что, несмотря на наличие значительного числа работ, посвящённых изучению фотолиза и радиолиза углеводородов и кислородсодержащих молекул C_2 , механизм соответствующих процессов изучен недостаточно и в ряде случаев является спекулятивным. Это в особенности относится к превращениям под действием ионизирующих излучений. Имеется мало прямых данных, которые позволили бы однозначно судить о направлениях и эффективности превращений соответствующих молекул в низкотемпературных льдоподобных средах, в которых эти молекулы присутствуют в качестве изолированных включений (именно такие условия характерны для многих космических льдов). Крайне мало известно о возможных направлениях превращений межмолекулярных комплексов соответствующих соединений с молекулами, распространёнными в межзвёздной и кометной среде (по радиационной химии таких комплексов информация практически отсутствует).

Необходимо отметить, что для выяснения актуальных дискуссионных вопросов до сих пор лишь в очень небольшой степени использовались возможности матричной изоляции, которая является информативным и эффективным исследовательским методом, подходящим для решения широкого круга научных проблем. В частности, результаты систематических исследований с использованием метода матричной изоляции позволяют лучше понять вклад ионных процессов и роль нейтральных возбуждённых состояний в радиационно-химической эволюции исследуемых молекул, что очень важно для детального понимания механизма протекающих процессов. Кроме того, использование этого метода даёт возможность более глубоко понять фундаментальные аспекты влияния жёсткой химически инертной среды на эффективность и каналы радиационно-химических превращений исследуемых молекул, но эта возможность до сих пор не реализована.

С точки зрения непосредственно лабораторной астрохимии можно заключить, что современные исследования преимущественно фокусируются на анализе продуктов радиационно-химических превращений, происходящих в модельных молекулярных льдах. При этом зачастую информация об интермедиатах происходящих реакций и, как следствие, о механизме оказывается довольно скудной. Этот пробел также может быть в определённой мере восполнен с помощью метода матричной изоляции, который

позволяет проследить «пошаговую» радиационно-химическую эволюцию астрохимически важных изолированных молекул C_2 , а также их комплексов в конденсированной среде. Особый интерес представляют в этом отношении межмолекулярные комплексы ацетилена с водой и окисью углерода, которые могут рассматриваться как наиболее простые «строительные блоки» для радиационно-химического синтеза новых, более сложных органических молекул. Ключевое значение радиационной химии именно таких комплексов для понимания астрохимических процессов обусловлено целым рядом факторов: распространённостью их компонентов в межзвёздной среде, склонностью ацетилена к образованию относительно прочных и легко идентифицируемых межмолекулярных ассоциатов (по сравнению с другими углеводородами C_2), а также многообразием возможных каналов реакций молекул ацетилена с различными интермедиатами.

Исходя из изложенного выше, в данной работе поставлена **цель** установить механизмы радиационно-химических превращений ряда астрохимически важных молекул, содержащих два атома углерода молекул (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO) и межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ в условиях матричной изоляции, а также определить спектроскопические характеристики их ключевых интермедиатов (в том числе до сих пор экспериментально не наблюдавшихся). В связи с этим в этой работе поставлены следующие **основные задачи**:

1. Выяснить состав и спектроскопические характеристики интермедиатов и продуктов радиационно-химических превращений молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2CCO , CH_2CHOH и CH_3CHO в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, а также исследовать влияние матрицы на эффективность и направление исследуемых радиационно-индуцированных превращений.
2. Охарактеризовать колебательные спектры изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ и продуктов их радиационно-химических превращений в условиях матричной изоляции на основании сопоставления экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчётов.
3. Изучить влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на эффективность и направление радиационно-химических превращений молекул ацетилена.

2 Методика эксперимента и детали 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 [124] включает в себя приготовление газовых смесей необходимой концентрации, осаждение их на охлаждаемую подложку криостата с образованием твёрдой матрицы, облучение матрицы рентгеновским излучением, и, в ряде случаев, пострадиационный фотолиз или отжиг матрицы. Анализ образцов проводился методами ИК и ЭПР-спектроскопии.

2.1 Исходные вещества

В работе использовались следующие вещества: этан (C_2H_6 , 99.0 %, Aldrich), этилен (C_2H_4 , 99.9 %, SIAD), ацетилен и его изотополог $1,2-^{13}C$ (C_2H_2 , 99.6 %, SIAD и $^{13}C_2H_2$, 99.6 %, степень замещения на ^{13}C составляет 99.0 %, Aldrich), ацетальдегид и его изотополог d_4 (CH_3CHO , 99.5 %, Acros Organics и CD_3CDO , ≥ 98 %, степень замещения на дейтерий ≥ 99 %, Aldrich), монооксид углерода (CO , 98.0 %, МГПЗ), вода (H_2O , бидистиллят). Неон (Ne , 99.996 %, Акела-Н), аргон (Ar , 99.9995 %, Voessen), криптон (Kr , 99.9998 %, Акела-Н) и ксенон (Xe , 99.9994 %, Медксенон) использовались в качестве матричного материала. CO дополнительно очищался путём пропускания через две последовательно соединённые U-образные трубки, погруженные в жидкий азот. Для ряда экспериментов были использованы закись азота (N_2O , 99.98 %, Fluka), гексафторид серы (SF_6 , 99.98 %, Галоген) и фреон-11 ($CFC1_3$, 99.8 %, Химпром).

2.2 Оборудование для проведения экспериментов по матричной изоляции

Для проведения экспериментов использовался комплекс оригинальных гелиевых криостатов, разработанных в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.¹ Данный комплекс включает криостат для исследований с применением ИК-спектроскопии (ИК-криостат), а также криостат для исследований с применением ЭПР-спектроскопии (ЭПР-криостат). Каждый криостат смонтирован на основе криорефрижератора замкнутого цикла Sumitomo Heavy Ind. RDK-101E, соединённого с компрессором. Компрессор обеспечивает циркуляцию хладагента (гелий), расширение которого в криорефрижераторе приводит к охлаждению

¹ 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).

внутреннего пространства криостата. Охлаждение осуществляется двухступенчато: первая ступень обеспечивает охлаждение от комнатной температуры до 44 К, а вторая ступень – от 44 К до 5 К (минимальная температура подложки для образца в криостате, достижимая в данной конфигурации). Для защиты от теплового излучения охлаждаемые части криостата закрыты активным экраном.

Все эксперименты проводились в условиях высокого вакуума (при давлении ниже 10^{-4} Торр). Вакуум поддерживался путём откачки криостата угольным адсорбционным насосом или турбомолекулярным насосом перед экспериментом. При этом в некоторых экспериментах дополнительное вакуумирование производилось пластинчато-роторным форвакуумным насосом центробежного типа и диффузионным масляным насосом. Давление в криостатах анализировалось термопарными лампами ПМТ-4.

Температура образца, сформированного на подложке («таблетке» из KBr или сапфировом стержне), измерялась калиброванным резисторным датчиком температуры Cernox CX-SD-1010, который подключен к термоконтроллеру Lake Shore Model 325-T1, а в ряде экспериментов также калиброванной Cu:Cu(Fe) термопарой, подключённой к термоконтроллеру t-STAT 310 cm (RTI Cryomagnetic Systems). Необходимые для проведения осаждения и отжига образцов температуры задавались с помощью установленных резистивных нагревателей, запитанных от термоконтроллера.

Принципиальная схема ИК-криостата представлена на рисунке 2.1.

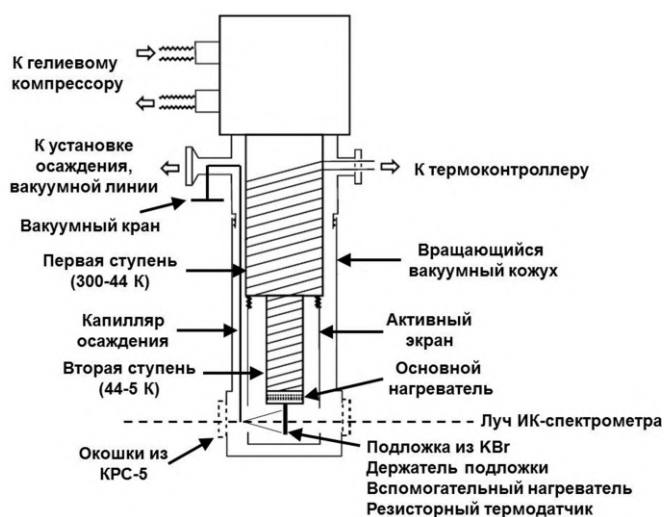


Рисунок 2.1. Принципиальная схема гелиевого криостата для исследований с применением ИК-спектроскопии.

Вакуумирование ИК-криостата осуществлялось через патрубок, на который смонтирована система вакуумных кранов. Для осаждения образцов (см. раздел 2.4) в

криостате установлен капилляр осаждения, по которому происходит поступление исходной газовой смеси из коммуникаций установки осаждения на охлаждаемую подложку. Для проведения радиолиза образцов криостат дополнительно снабжён окошком из тонкой алюминиевой фольги (толщина фольги – 45 мкм), а для фотолиза образцов – окошком из кварца. Необходимое окошко выбирается поворотом вакуумного кожуха.

Для регистрации спектров ИК-криостат снабжён парой окошек и подложкой, выполненных из материала, прозрачного для ИК-излучения (материалом окошек является КРС-5 (ТlBr/ТlI), а материалом подложки – KBr, соответственно). Подложка закреплена в специальном медном держателе, который соединяет её со второй ступенью рефрижератора.

ИК-спектры регистрировались при температуре 5 К с применением ИК-спектрометра с преобразованием Фурье (Bruker Tensor II), приёмником ИК-излучения в котором является МСТ (HgCdTe) детектор, в процессе эксперимента охлаждаемый жидким азотом. Регистрация ИК-спектров производилась в диапазоне волновых чисел $6500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} и усреднением интерферограммы по 144–500 сканированиям. До начала осаждения записывался фоновый спектр (при тех же параметрах, что и другие ИК-спектры), который представляет собой сигнал пустой подложки, охлаждённой до 5 К. Управление ИК-спектрометром и обработка полученных спектров проводились в программе OPUS 7.5, предоставленной производителем спектрометра.

Вакуумирование ЭПР-криостата осуществлялось через объединённую с криостатом коммуникацию, на которую смонтирован вакуумный кран и система осаждения образца. В процессе осаждения образца (см. раздел 2.4) исходная газовая смесь поступала по коммуникациям установки осаждения в стеклянную трубку с соплом на конце, обеспечивающим осаждение образца на верхнюю часть цилиндрического сапфирового стержня диаметром 4 мм, срезанную под углом 45° по отношению к оси цилиндра. Уровень расположения сопла регулируется механизмом подъёма-опускания стеклянной трубки. При этом стержень, расположенный по центру резонатора, выполнен из лейкосапфира высокой чистоты, который обладает высокой теплопроводностью при криогенных температурах и не даёт сигнала в ЭПР-спектре при

облучении. Для облучения образцов рентгеновским излучением в криостате имеется окошко из тонкой алюминиевой фольги (толщина фольги – 45 мкм).

Принципиальная схема ЭПР-криостата представлена на рисунке 2.2.

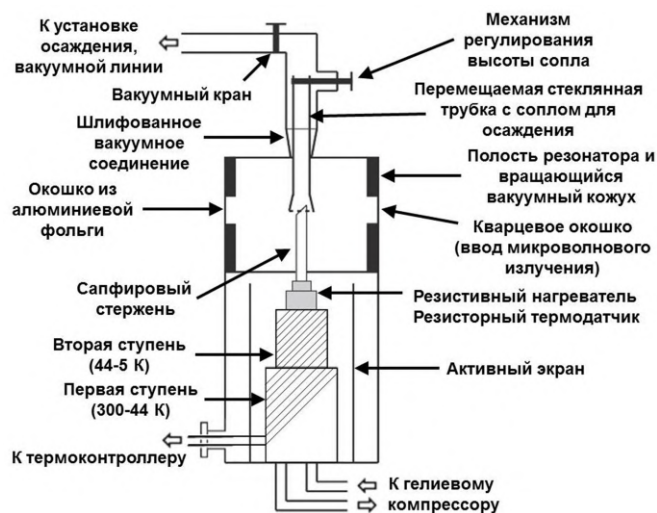


Рисунок 2.2. Принципиальная схема гелиевого криостата для исследований с применением ЭПР-спектроскопии.

Верхняя часть ЭПР-криостата представляет собой вакуумный цилиндрический резонатор, работающий на моде H_{011} , в котором формируется стоячая волна микроволнового излучения заданной частоты, вводимого в полость резонатора через кварцевое окошко. В процессе эксперимента резонатор помещается между полюсами электромагнита, создающего в области резонатора магнитное поле заданной индукции.

Для записи ЭПР-спектров использовался ЭПР-спектрометр X-диапазона (рабочая частота 9.1–9.6 ГГц) с высокочастотной модуляцией (100 кГц), изготовленный ЗАО СПИН по специальному заказу.² Развёртка магнитного поля откалибрована по ионам Mn^{2+} в порошке MgO . Спектры измеряли при амплитуде модуляции магнитного поля 0.1 мТл и уровне микроволновой мощности 5–138 мкВт, обеспечивающем отсутствие насыщения сигнала ЭПР. Управление ЭПР-спектрометром, сбор и обработка данных проводились с помощью оригинальной программы EPR 2.0.³ Все ЭПР-спектры зарегистрированы при температуре 5 К.

² Проектирование и монтаж новой электронной схемы управления и стабилизации магнитного поля ЭПР-спектрометра проведено к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым.

³ Новое программное обеспечение с графическим пользовательским интерфейсом для управления ЭПР-спектрометром разработано Н.В. Фельдман.

2.3 Приготовление газовых смесей

Все газовые смеси, используемые в проводимых экспериментах, готовились на вакуумной установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.3.⁴

Процедура приготовления двухкомпонентных газовых смесей заключалась в предварительном вакуумировании установки приготовления смесей, ампулы-приёмника газовой смеси, а также малой (V_1) и большой (V_2) калиброванных ёмкостей. Вакуумирование осуществлялось пластинчато-роторным форвакуумным насосом центробежного типа и диффузионным масляным насосом до остаточного давления менее 10^{-3} Торр. После этого производилось заполнение малой калиброванной ёмкости исследуемым веществом до необходимого давления (p_1). При этом для воды и ацетальдегида данная величина определяется давлением насыщенных паров при заданной температуре.

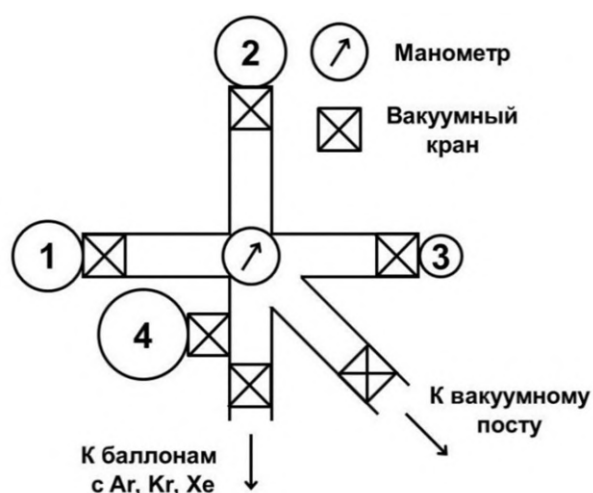


Рисунок 2.3. Принципиальная схема установки для приготовления газовых смесей (1 – ампула с исследуемым веществом, 2 – ампула-приёмник газовой смеси, 3 – малая ёмкость с калиброванным объёмом, 4 – большая ёмкость с калиброванным объёмом).

Отмеренное таким образом количество исследуемого вещества смораживалось жидким азотом в ампулу-приёмник газовой смеси. СО, который не затвердевает при температуре жидкого азота, поступал в ампулу-приёмник путём объединения объёмов данной ампулы и малой калиброванной ёмкости. При этом учитывались потери данного газа, который оставался в малой калиброванной ёмкости и коммуникациях установки. Затем производилась откачка остатков исследуемого вещества из объёма установки и

⁴ Приготовление газовых смесей проводилось ведущим инженером И.В. Тюльпиной.

заполнение большой калиброванной ёмкости благородным газом (неон, аргон, криптон или ксенон) до необходимого давления (p_2), после чего установка снова откачивалась от остатков инертного газа. Далее вещество из большой калиброванной ёмкости смораживалось в ампулу-приёмник. Мольное соотношение компонентов газовой смеси определялось в приближении идеального газа из соотношения p_1V_1/p_2V_2 (характерное мольное соотношение исследуемого вещества к благородному газу в проводимых экспериментах составляло 1:1000). Аналогичным образом готовились смеси, содержащие более двух компонентов, причём для получения комплексов использовались смеси с мольным соотношением компонентов 1:1:1000 или 1:3:1000.

2.4 Осаждение, радиолиз и фотолиз образцов

Приготовленные газовые смеси осаждались на охлаждаемую подложку криостата (сапфировый стержень) с использованием специальной установки осаждения. Осаждение проводилось путём подачи исходной газовой смеси из ампулы в криостат по коммуникациям установки осаждения. Скорость подачи газовой смеси регулировалась вентилем тонкой регулировки игольчатого типа (натекателем) или контроллером газового потока. При осаждении смесей с содержанием воды предварительно проводилось насыщение коммуникаций установки осаждения чистой водой, для минимизации эффекта «потери воды» за счёт её адсорбции на стенках установки.

В процессе осаждения поддерживалась определённая заранее заданная температура подложки (сапфирового стержня), значение которой определялось исходя из типа матричного газа и целей эксперимента. Характерная температура осаждения для матрицы Ne составляла 5–8 К, для Ar – 13–20 К, для Kr – 21–25 К, а для Xe – 29–34 К. Данные температуры осаждения обеспечивают получение матриц хорошего оптического качества. В тех случаях, когда основным исследуемым объектом выступали изолированные молекулы, осаждение проводилось при температурах ближе к нижней границе указанного температурного диапазона с целью снижения вероятности образования ассоциатов в образце. Напротив, когда основным исследуемым объектом выступали изолированные межмолекулярные комплексы состава 1:1, при осаждении устанавливалась температура ближе к верхней границе указанного диапазона с целью получения значимого количества исследуемых комплексов, но избегания формирования более крупных ассоциатов (комплексы 1:2, 2:1, 2:2 и пр.). Контроль процесса осаждения

проводился путём анализа полос поглощения в ИК-спектре, соответствующих изолированным молекулам изучаемых соединений, а оценка толщины образца – посредством вычисления расстояния между максимумами (минимумами) интерференционной синусоиды, возникающей в ИК-спектре [2]. Толщины образцов, получаемых в исследованиях с применением ИК-спектроскопии, составляли 80–130 мкм. В ЭПР-экспериментах толщина осаждаемого образца определялась визуально и не превышала 500 мкм. Характерное время осаждения образцов в проводимых экспериментах составляло от 40 до 90 минут.

Полученные образцы впоследствии подвергались радиолизу рентгеновским излучением. Рентгеновское излучение генерировалось с помощью рентгеновской трубки 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (пиковое полувыпрямленное напряжение ~ 45 кВ, анодный ток трубки – 80 мА).

Фотолиз образцов проводился набором светодиодов Arlight-APRL-STAR с разной длиной волны ($\lambda_{\text{max}} = 630, 525, 445$ и 400 нм, полная ширина на уровне половинной амплитуды не более 35 нм), на которые подавался 1 Вт электрической мощности.

2.5 Определение мощности поглощённой дозы

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [125].⁵ В этом исследовании оценка мощности дозы рентгеновского излучения, поглощённого низкотемпературными матрицами твёрдых благородных газов, основана на результатах ферросульфатной дозиметрии и расчётах Монте-Карло (расчёты проводились к.ф.-м.н. А.В. Белоусовым). Значение мощности поглощённой дозы в исследуемых матрицах твёрдых благородных газов определялось как произведение мощности дозы, измеренное для используемого источника с помощью дозиметра Фрикке на расчётное отношение мощности дозы в исследуемой матрице к таковой в ферросульфатном дозиметре. Полученные значения мощностей доз для 80 мкм матриц (типичная толщина образца в экспериментах по матричной изоляции) Ar, Kr и Xe составляют 38.6, 72.9 и 55.0 Гр с⁻¹. В случае Ne матрицы мощность поглощённой дозы слабо зависит от толщины образца и составляет примерно 15.4 Гр с⁻¹. Однако ввиду ряда неточностей задаваемых условий

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Zasimov P.V., Belousov A.V., Baranova I.A., Feldman V.I. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Т. 177. – С. 109084 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 50 %).

для используемой расчётной модели (эффективное напряжение, фронт волны рентгеновского излучения и пр.) данные величины носят оценочный характер. В экспериментах с применением ЭПР-спектроскопии мощность дозы примерно в два раза больше, чем в аналогичном эксперименте с применением ИК-спектроскопии, из-за более близкого расположения образца к источнику рентгеновского излучения. Однако ввиду того, что эта оценка является очень грубой, а также невозможности точно измерить толщину образца в ЭПР-эксперименте, вместо поглощённых доз приводятся времена облучения.

Применимость используемого подхода определялась путём сравнения расчётных и экспериментальных отношений мощности дозы для ферросульфатного дозиметра, облучённого без фильтра (0 мкм Al) и с фильтром (420 мкм Al). Для исследуемых матриц твёрдых благородных газов (Ar, Kr и Xe) расчётное отношение мощностей дозы, поглощённой матрицей без фильтра (45 мкм Al, что соответствует фольге криостата) и с дополнительным 420 мкм Al фильтром (суммарная толщина алюминия составляет 465 мкм) сравнивалось с отношением скоростей радиационно-химического расходования этана (см. раздел 3.3), изолированного в этих матрицах и облучаемого в ИК-криостате при указанных условиях (см. рисунок 2.4). Можно отметить, что, по-видимому, указанный подход представляется единственным практически осуществимым методом валидации результатов численного моделирования в данном случае. Сравнение расчётных и экспериментальных результатов обсуждается далее в этом разделе.

Для калиброванного дозиметра Фрикке мощность дозы определялась при комнатной температуре. Радиационно-химический выход ионов Fe^{3+} принимался равным $0.145 \text{ ммоль Дж}^{-1}$ (14.0 ионов на 100 эВ поглощённой энергии), что соответствует выходу ионов трёхвалентного железа в ферросульфатном дозиметре при поглощении фотонов с энергией 20 кэВ (примерно соответствует эффективной энергии используемой рентгеновской трубки) [126]. Ферросульфатный дозиметр был приготовлен по стандартной процедуре [126]: 0.392 г дважды перекристаллизованной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль; 99.7 %), 22.0 мл H_2SO_4 (0.4 моль; 95 %) и 0.0585 г NaCl (1 ммоль; 99.95 %) растворялись в 1 л воды (бидистиллят). Получившийся раствор ($\rho = 1.024 \text{ г см}^{-3}$) насыщался кислородом из воздуха в течение нескольких дней после приготовления. Раствор облучался в цилиндрических полипропиленовых ампулах

(SSIbio; внутренний диаметр – 8 мм, толщина стенки – 1 мм), расположенных на том же самом расстоянии от окна рентгеновской трубки, что и образец в ИК-криостате (72 мм). Поглощение ионов Fe^{3+} определялось при длине волны 304 нм ($\epsilon = 2164 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [127]) с помощью оптического спектрометра PerkinElmer Lambda 9.

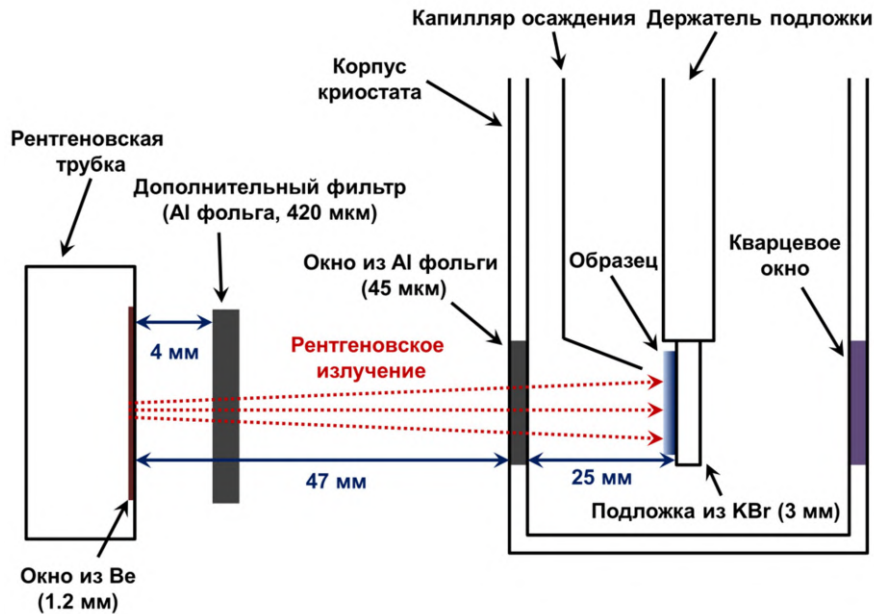


Рисунок 2.4. Принципиальная схема ИК-экспериментов по матричной изоляции (дополнительный фильтр из Al фольги использовался в рамках экспериментов по определению мощности поглощённой дозы).

Экспериментальные зависимости поглощённой дозы от времени облучения для ферросульфатного дозиметра (см. рисунок 2.5) показывают хорошую линейную зависимость во всём исследуемом диапазоне. Определённые из данных зависимостей мощности поглощённых доз составляют $1.445 \pm 0.026 \text{ Гр с}^{-1}$ (без фильтра) и $0.372 \pm 0.006 \text{ Гр с}^{-1}$ (с дополнительным 420 мкм Al фильтром), а отношение этих величин составляет 3.88 ± 0.10 (ошибки приведены для доверительной вероятности 95 %).

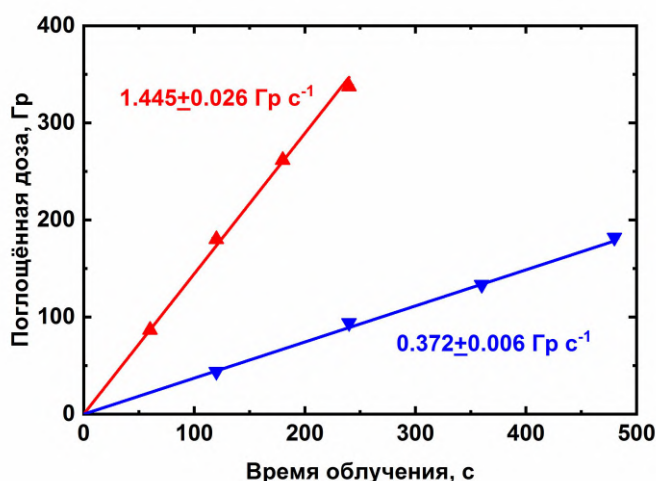


Рисунок 2.5. Зависимости поглощённой дозы от времени облучения, измеренные с помощью калиброванного дозиметра Фрикке. Облучение дозиметра рентгеновским излучением проводилось без Al-фильтра (треугольники с вершиной вверх) и с дополнительным 420 мкм Al-фильтром (треугольники с вершиной вниз). Погрешности определения экспериментальных точек (для каждой точки было проведено три независимых измерения) меньше размера символа.

Основные характеристики образцов, используемых в серии экспериментов по матричной изоляции, направленных на определение мощности дозы, представлены в таблице 2.1. Скорость расходования изолированных в низкотемпературных матрицах Ar, Kr и Xe молекул C_2H_6 экспериментально определялась исходя из зависимости степени конверсии этана от времени облучения. Сначала были определены интегральные интенсивности для четырёх наиболее интенсивных полос поглощения этана (ν_5 (CH_3 s-вал.), ν_{10} , (CH_3 d-вал.), ν_{11} (CH_3 d-деф.), ν_{12} (CH_3 маятн.); см. раздел 3.3) в необлучённых и облучённых образцах. Степени конверсии молекул C_2H_6 при облучении рассчитывались отдельно для каждой полосы, а затем полученный результат усреднялся по четырём указанным полосам поглощения этана. В результате данной процедуры были получены зависимости степени конверсии этана от времени облучения. Необходимо отметить, что полученные дозовые зависимости в целом нелинейны (см. рисунок 2.6), однако начальный участок полученных зависимостей может быть аппроксимирован линейной функцией. Скорость радиационно-индуцированного расходования этана определялась из тангенса угла наклона аппроксимирующей линейной зависимости. Отношения мощностей поглощённых доз для матриц Ar, Kr и Xe, облучённых без дополнительного фильтра (45 мкм Al) и с фильтром (465 мкм Al)

определены из отношений скоростей расходования молекул этана при данных условиях. Пропорциональность между скоростью радиационно-химического расходования этана и мощностью дозы основана на предположении о том, что морфология матрицы воспроизводима и поэтому не приводит к существенным различиям в эффективности передачи энергии в различных образцах одинакового химического состава. Кроме того, температура осаждения и толщина образца тщательно контролировались во всех исследуемых образцах, и ни в одном из образцов не было обнаружено существенных повреждений или сублимации осаждённого слоя при облучении. В связи с этим все наблюдаемые изменения можно отнести к протекающим радиационно-химическим процессам.

Дополнительно отметим, что сравнительно большие планки погрешностей в аргоновой матрице (рисунок 2.6), обусловлены более сложной структурой используемых для построения дозовых зависимостей ИК-полос поглощения этана в этой матрице (возникающее, вероятнее всего, из-за эффекта «расщепления положения»), что снижает воспроизводимость и увеличивает разброс данных.

Таблица 2.1. Скорости радиационно-индуцированного расходования этана в матрицах Ar, Kr и Xe.

Обозначение образца	Толщина фильтрующего слоя Al, мкм	Толщина образца, мкм	Скорость радиационно-индуцированного расходования, мкмоль $\text{г}^{-1} \text{мин}^{-1}$
Ar	45	105 \pm 11	0.70 \pm 0.12
Kr		95 \pm 10	0.965 \pm 0.044
Xe		95 \pm 10	0.288 \pm 0.021
Ar (фильтр)	465	119 \pm 12	0.165 \pm 0.064
Kr (фильтр)		145 \pm 15	0.418 \pm 0.029
Xe (фильтр)		180 \pm 18	0.144 \pm 0.020

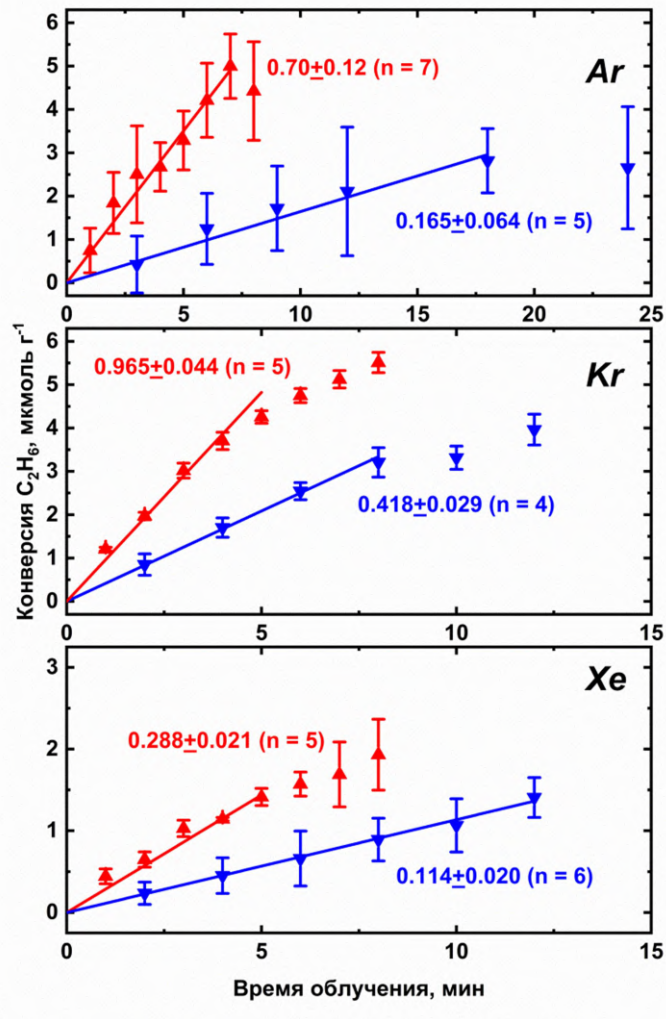


Рисунок 2.6. Кинетика радиационно-индуцированного расходования этана в матрицах Ar, Kr и Xe. Облучение исследуемых матриц проводилось без дополнительного фильтра (45 мкм Al; треугольники с вершиной вверх) и с фильтром (465 мкм Al; треугольники с вершиной вниз). Приведённые скорости радиационно-химического расходования этана представлены в единицах мкмоль г⁻¹ мин⁻¹. Числа в скобках указывают число экспериментальных точек, использованных для линейной аппроксимации.

Симуляция мощности поглощённой дозы проводилась к.ф.-м.н. А.В. Белоусовым с помощью программного пакета GEANT4.9 [128] следующим образом: вначале моделировался спектр рентгеновского излучения, который испускает источник (рентгеновская трубка), а затем рассчитывался эффект Al фильтра заданной толщины (если таковой присутствовал в эксперименте). После этого производилась симуляция облучения тонких плёнок твёрдого благородного газа заданной толщины (Ar, Kr или

Хе), осаждённых на подложку из KBr, или ферросульфатного дозиметра, находящегося в полипропиленовой ампуле.

Модель источника рентгеновского излучения представляет собой точечный однонаправленный источник электронов, цель («анод») и набор алюминиевых фильтров, согласно экспериментальной конфигурации, представленной на рисунке 2.4. Целью является вольфрамовый цилиндр высотой 5.0 мм и радиусом 2.0 мм, расположенный на расстоянии 30 мм от источника электронов. Поверхность цилиндра находится под углом 22° к электронному пучку. Энергетическое распределение задавалось в виде гистограммы, содержащей 100 одинаково расположенных столбцов и аппроксимирующей возрастающую четверть периода синусоиды с минимальным значением 0 кэВ и максимальным значением 46.6 кэВ.

Относительные мощности доз поглощённого излучения рассчитывались для образцов твёрдых благородных газов (Ar, Kr и Хе) с различной толщиной, находящихся на подложке из KBr. Аналогичная процедура применялась и для расчёта мощности дозы для ферросульфатного дозиметра, который находится в полипропиленовой ампуле.

На рисунке 2.7 представлены спектры рентгеновского излучения, полученные в результате симуляции без фильтрации Al, после фильтрации слоем Al толщиной 45 мкм и после фильтрации слоем Al толщиной 465 мкм. В отсутствие алюминиевого фильтра, материал фильтра в симуляции замещается воздухом. В приведённых спектрах хорошо заметен набор характеристических линий вольфрама на энергиях примерно 10 кэВ, а также широкий горб с максимумом при 18–25 кэВ, который соответствует тормозному излучению. Вклад характеристических линий существенно снижается при увеличении толщины фильтрующего слоя и становится пренебрежимо малым в спектре после фильтра с толщиной 465 мкм. Увеличение толщины фильтрующего слоя также приводит к сдвигу максимума тормозного излучения в более высокие энергии. Эти наблюдения объясняются тем, что более низкоэнергетическое излучение в данном диапазоне энергий эффективнее ослабляется алюминием [129].

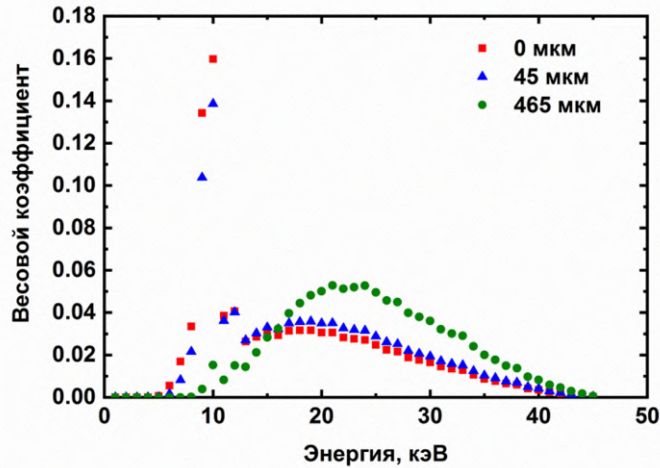


Рисунок 2.7. Влияние толщины фильтрующего слоя Al (0, 45 и 465 мкм) на рентгеновский спектр источника, полученный из расчётов Монте-Карло (см. текст).

На рисунке 2.8 представлены зависимости отношения мощности поглощённой дозы в плёнке благородного газа к мощности для ферросульфатного дозиметра от толщины матрицы для спектров, полученных после фильтрации слоем алюминия с толщиной 0, 45 и 465 мкм. Необходимо отметить, что во всех случаях представлена усреднённая по образцу поглощённая доза, несмотря на имеющуюся неоднородность распределения дозы по толщине образца. Учитывая это, можно отметить, что с увеличением толщины образца для всех матриц наблюдается уменьшение этой величины (особенно явно это заметно в случае Kr, для которого наблюдается максимальная мощность дозы). Как следует из расчётов, в случае неона зависимость поглощённой дозы от толщины является достаточно слабой (не представлена в данной работе), что обуславливается сравнительно невысокими коэффициентами поглощения и ослабления рентгеновского излучения для данного благородного газа [129].

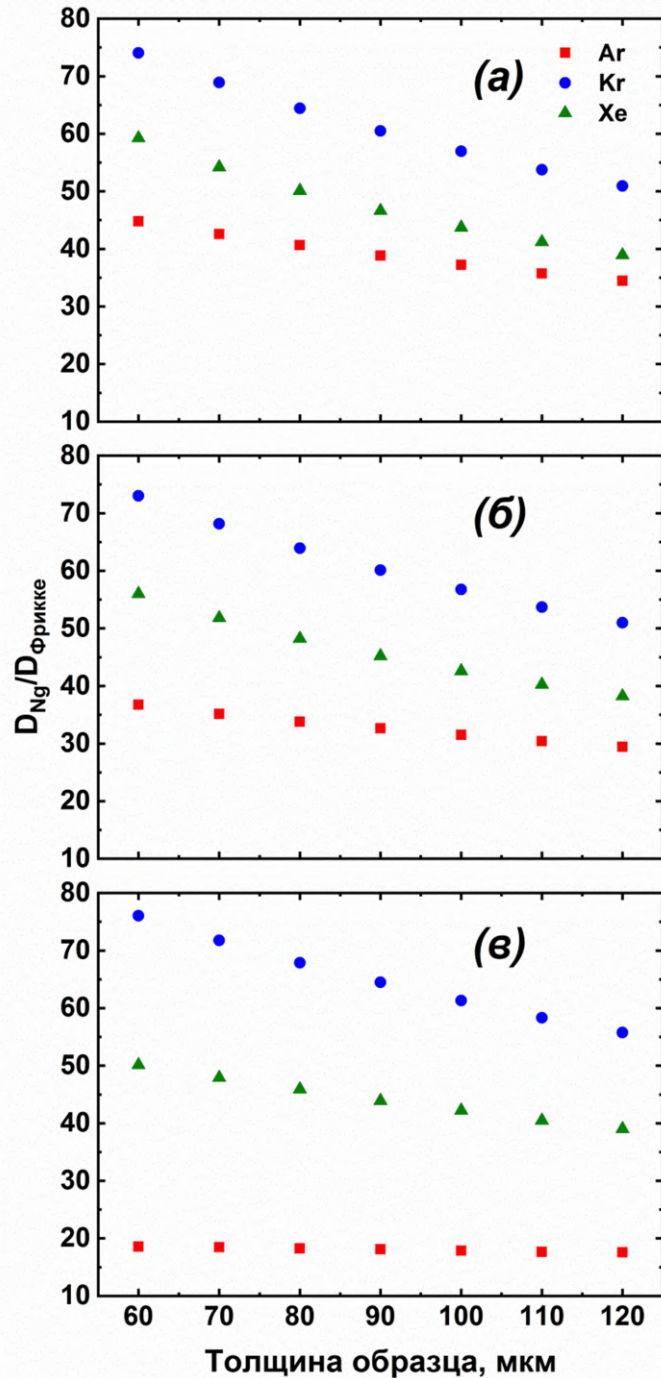


Рисунок 2.8. Влияние толщины образца (плёнка Ar, Kr или Xe) на расчётное отношение мощностей поглощённой дозы в слое благородного газа и дозиметра Фрикке от толщины матрицы для спектров, полученных после фильтрации слоем Al с толщиной 0, 45 и 465 мкм (а, б и в, соответственно).

Отношение мощностей доз для ферросульфатного дозиметра, облучённого без фильтра и с дополнительным Al фильтром толщиной 420 мкм, рассчитанное из симуляции, составляет 3.59 ± 0.08 , что находится в разумном согласии с

экспериментальным значением (3.88 ± 0.10). Из этого можно сделать вывод, что расчёты Монте-Карло довольно хорошо воспроизводят экспериментальный спектр рентгеновского излучения и поглощение рентгеновского излучения дозиметрическим раствором. В случае матриц твёрдых благородных газов, отношение мощностей поглощённых доз для фильтрующего слоя Al толщиной 45 и 465 мкм, составляет, для эксперимента и симуляции, соответственно, 4.2 ± 1.8 и 4.0 ± 0.5 (Ar); 2.3 ± 0.2 и 2.3 ± 0.3 (Kr); 2.5 ± 0.5 и 2.7 ± 0.3 (Xe). Как можно заметить из приведённых величин, экспериментальные соотношения находятся в хорошем согласии с числами, полученными из расчёта. Достаточно большая погрешность определения указанных соотношений в эксперименте, по-видимому, связана с неточностью определения толщины поглощающего слоя, а также неоднородностью распределения дозы в матрице. Толщина образца также является основным источником погрешности для отношений, извлечённых из симуляции, т.к. расчёты проводились для матриц, толщина которых соответствует границам доверительного интервала экспериментально определённой толщины образца, например 85 и 105 мкм для Kr, а полученные пограничные значения и определяли доверительный интервал для расчётного отношения мощностей доз.

Таким образом, разумное согласие экспериментальных и теоретических результатов для исследуемых матриц благородных газов (Ar, Kr и Xe) является аргументом в пользу того, что используемый подход может быть использован для оценки мощности доз в исследуемых матрицах (по крайней мере, для образцов, толщина которых не превышает 100 мкм).

2.6 Квантово-химические расчёты

Квантово-химические расчёты проводились к.х.н. Д.А. Тюриным с помощью программы PRIRODA [130] с использованием метода связанных кластеров, в котором тройные возбуждения учитываются по теории возмущений: CCSD(T) [131]. Для систем с открытыми оболочками применялся неограниченный вариант метода связанных кластеров: UCCSD(T). Для проведения расчётов использовался набор валентных корреляционно-согласованных базисов, дополненных диффузными функциями: Lna₃ (n = 2, 3, и 4) [132]. Точность решения самосогласованной электронной задачи составляла 10^{-10} а.е., а геометрии оптимизировались до нормы градиента 10^{-6} а.е. На оптимизированных геометриях решалась колебательная задача в гармоническом

приближении с определением частот колебаний и интенсивностей колебательных переходов на уровне UCCSD(T)/L2a_3//UCCSD(T)/L2a_3. Тип точки на ППЭ, соответствующий оптимизированной геометрии (минимум, ПС) подтверждался частотным анализом на уровне UCCSD(T)/L2a_3. Для вычисления тензоров СТВ были использованы спиновые плотности, рассчитанные на основе тензоров градиента электрического поля в позиции ядер с учётом приближения точечного ядра на уровне UCCSD(T)/L3a_3//UCCSD(T)/L3a_3. Визуализация распределения спиновой плотности, основанного на анализе естественной орбитали, вычисленной с помощью метода UCCSD(T), проводилась с помощью программы Molden [133; 134]. Анализ применимости однореференсного метода связанных кластеров для исследования изучаемых катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{++}$ проводился с помощью NON и MRI диагностики [135]. Кроме того, для оценки распределения заряда в исследуемых катион-радикалах в этой работе проводилось вычисление атомных зарядов GAPT [136].

Энергии ряда исследуемых молекул вычислялись путём экстраполяции к CBS. Процедура экстраполяции проводилась путём двухточечной аппроксимации [132] по следующей схеме (формулы 2.1–2.3):

$$E_{\infty} = E_x^{HF} + E_{\infty}^{CCSD} + E_{\infty}^{(T)}, \quad (2.1)$$

$$E_{\infty}^{CCSD} = E_x^{CCSD} + \frac{E_x^{CCSD} - E_{x-1}^{CCSD}}{\left(1 + \frac{1}{x}\right)^3 - 1}, \quad (2.2)$$

$$E_{\infty}^{(T)} = E_x^{(T)} + \frac{E_x^{(T)} - E_{x-1}^{(T)}}{\left(1 + \frac{1}{x}\right)^4 - 1}, \quad (2.3)$$

E_{∞} – энергия, полученная в результате процедуры экстраполяции к CBS, E_x^{HF} – энергия HF/L4a_3, E_{∞}^{CCSD} , E_x^{CCSD} , E_{x-1}^{CCSD} – энергии корреляции, посчитанные методом CCSD (для CBS и базисов L3a_3 и L2a_3, соответственно), а $E_{\infty}^{(T)}$, $E_x^{(T)}$, $E_{x-1}^{(T)}$ – корреляционные энергии от тройных возбуждений (для CBS и базисов L3a_3 и L2a_3, соответственно). Экстраполяция к CBS проведена с использованием геометрий, оптимизированных на уровне UCCSD(T)/L3a_3. Для обозначения указанной выше процедуры далее в тексте будет использовано обозначение UCCSD(T)/CBS. ZPVE были вычислены на уровне UCCSD(T)/L2a_3. Энергии образования комплексов определялись как разность между энергией комплекса и энергией мономеров с учётом ZPVE.

Качественные выводы об отнесении наблюдаемого комплекса основывались на сопоставлении величин экспериментального и расчётного «комплексно-

индуцированного сдвига», т.е. смещения частот колебаний молекул, вызванного образованием комплекса.

2.7 Анализ экспериментальных данных

Концентрации соединений в ИК-экспериментах определялись как отношения измеренных значений интегральной интенсивности отдельных полос поглощения к соответствующим коэффициентам молярного поглощения ИК-излучения с учётом толщины образца. Далее производилась нормировка концентраций на максимально достигнутое в эксперименте отношение интегральной интенсивности полосы к соответствующему коэффициенту молярного поглощения для определённого продукта радиолиза с учётом толщины образца (нормированные концентрации). Все использованные в данной работе значения коэффициентов молярного поглощения представлены в таблице А1 Приложения А. В том случае, когда не были найдены данные о коэффициентах молярного поглощения для продуктов радиолиза, дозовые зависимости представлены в виде зависимости нормированных поглощений. Нормированное поглощение определялось как отношение интегральной интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре для данного продукта радиолиза к максимальному значению интенсивности для этой полосы, достигнутому в эксперименте.

Ряд кинетических кривых в данной работе представлен в инвариантных координатах в виде зависимости нормированной концентрации (нормированного поглощения) продуктов радиолиза от степени конверсии прекурсора. В общем случае, различные соединения, появляющиеся в облучённых образцах, могут образовываться из молекул исходного вещества (или комплекса) как напрямую, так и получаться из них косвенно, а именно в результате радиационно-химических превращений «более ранних» продуктов радиолиза прекурсора. Экспериментальные дозовые кривые накопления продуктов радиолиза, представленные в этом виде, как правило, позволяют различить прямой и косвенный путь их образования. Кроме того, являются удобным инструментом для сравнения радиационно-химических превращений соединений в различных матрицах, поскольку не зависят от скорости разложения прекурсора.

Все относительные погрешности косвенных измерений вычислялись путём геометрического суммирования относительных погрешностей прямых измерений. При этом погрешность задаваемого молярного соотношения компонентов смеси не

превышала 3 %. Погрешность определения интегральной интенсивности для анализируемых полос поглощения варьировалась от 3 до 24 % в зависимости от ряда условий, таких как интенсивность и форма полосы поглощения, а также уровень шума в исследуемом регионе ИК-спектра. Методика определения погрешности коэффициентов молярного поглощения приведена в Приложении А.

При анализе экспериментального «комплексно-индуцированного сдвига» в случае полосы поглощения ацетиленового ν_3 (C–H а-вал.), для которой проявляется резонанс Ферми, сдвиг рассчитывался от невозмущённого положения полосы ν_3^0 , которое, с учётом отношения интегральной интенсивности полосы ν_3 к интенсивности полосы ν_{245} (I_{rel}), определялось по формуле 2.4 [137]:

$$\nu_3^0 = \frac{1}{2}(\nu_3 + \nu_{245} - (\nu_3 - \nu_{245}) \frac{I_{rel}-1}{I_{rel}+1}) \quad (2.4)$$

Исходная модель для описания экспериментальных ЭПР-спектров была подготовлена вручную с помощью программы Bruker SIMFONIA [138] и с использованием рассчитанных параметров тензора СТВ (см. раздел 2.6) и g-фактора свободного электрона в качестве стартовых параметров. Оптимизация параметров модели с использованием экспериментальных данных производилась в программе EasySpin [139]. При оптимизации использовалось допущение об отсутствии недиагональных элементов для тензора СТВ и g-тензора, а ширина линии от пика до пика моделировалась в изотропном приближении с использованием профиля Фойгта (конволюции функций Гаусса и Лоренца).

3 Радиационно-химические превращения изолированных C₂ углеводородов

Как было указано в разделе 1.2, радиационная химия углеводородов в различных фазах и разнообразных средах вызывает интерес, как с позиций фундаментальной радиационной химии, так и с точки зрения астрохимии. Несмотря на это, механизм радиолиза C₂H₂, C₂H₄ и C₂H₆ в конденсированных средах на данный момент понятен не до конца. В данной главе представлены результаты первого систематического исследования радиационно-химических превращений ацетилена, этилена и этана в матрицах твёрдых благородных газов [140].⁶

3.1 Ацетилен (C₂H₂)

ИК-спектры необлучённых образцов C₂H₂/Ng (Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1000) демонстрируют набор интенсивных полос поглощения, положения максимумов которых хорошо согласуются с максимумами полос поглощения C₂H₂ в газовой фазе [141], а также с предыдущими данными по матричной изоляции ацетилена [79; 81–83] (см. таблицу 3.1). Это позволяет отнести данные полосы поглощения к изолированным в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов молекулам ацетилена.

Таблица 3.1. Максимумы полос поглощения ацетилена (см⁻¹).

Отнесение	Ar	Kr	Xe	Газовая фаза [141]
ν ₃ (C–H а-вал.) ^a	3303.9	3293.4	3280.4	3294.9
	3289.1	3280.2	3266.8	3281.9
ν ₄ + ν ₅	1334.9	1326.5	1317.1	–
	1331.1	1324.6		
	1326.3			
ν ₅ (C–H а-деф.)	736.9	732.5	727.7	730.3
	734.8			
	731.4			

^a Ферми-резонанс с комбинационной модой ν₂ + ν₄ + ν₅.

Облучение исследуемых образцов C₂H₂/Ng рентгеновским излучением приводит к радиационно-индуцированному разложению молекул ацетилена и образованию продуктов его радиационно-химических превращений (см. рисунок 3.1). В образцах

⁶ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Ryazantsev S.V., Zasimov P.V., Feldman V.I. X-ray radiolysis of C₂ hydrocarbons in cryogenic media // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – Т. 151. – С. 253–260 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 40 %).

после облучения обнаружен C_2H^\bullet радикал, который был отнесен по полосам $C\equiv C$ валентных колебаний (1846.4 ; 1841.7 и ~ 1849 cm^{-1} в Ar, Kr и Xe, соответственно) и характерной группе вибронных переходов (наблюдается во всех исследуемых матрицах) [142]. В ксеноновой матрице дополнительно регистрируется полоса поглощения с максимумом при 1767.7 cm^{-1} . Эта полоса ранее была отнесена к частице C_2 [79]. Необходимо отметить, что молекула C_2 является двухатомной гомоядерной молекулой, вследствие чего не имеет ИК-активных колебаний. «Активация» колебания молекулы C_2 в Xe происходит за счет образования комплекса с соседним атомом ксенона, что снижает симметрию системы [79]. В Ar и Kr не наблюдается образование комплекса частицы C_2 с атомом матрицы, что, по-видимому, определяется меньшей поляризуемостью атомов аргона и криптона, которая затрудняет образование данного комплекса. В связи с этим в матрицах Ar и Kr молекула C_2 не может быть обнаружена методом ИК-спектроскопии, однако есть свидетельства образования C_2 в данных матрицах в результате радиолиза ацетилена по данным электронной спектроскопии поглощения (см., например, [143]). В Ar обнаружены слабые сигналы катион-радикала $C_2H_2^{+\bullet}$ (3106.6 и 3104.8 cm^{-1}) [142]. Дополнительно в ИК-спектрах образцов после радиолиза наблюдаются полосы поглощения «сольватированных протонов» (линейных centrosymmetric катионов Ng_2H^+ : 903.2 и 1139.8 cm^{-1} для Ar_2H^+ ; 825.5 , 1007.1 и 1159.4 cm^{-1} для Kr_2H^+ ; 730.3 , 842.4 и 952.7 cm^{-1} для Xe_2H^+ , соответственно [144]), C_2H^- (1768.6 cm^{-1} в Ar) [145] и C_4 соединений (C_4H_4 , C_4H_2 , C_4H^\bullet и C_4) [79]. C_4 молекулы являются продуктами радиационно-химических превращений димеров ацетилена [79], которые в небольших концентрациях присутствовали в необлучённых образцах C_2H_2/Ng .

На рисунке 3.2 представлены дозовые кривые радиационно-индуцированного расходования ацетилена в матрицах благородных газов. Можно отметить, что скорость расходования C_2H_2 замедляется при больших дозах поглощённого излучения, что связано с протеканием вторичных радиационно-химических превращений. Оценка радиационно-химических выходов расходования ацетилена, полученная из начальных участков указанных кинетических зависимостей, даёт относительно близкие значения для всех матриц (примерно 0.5 , 0.4 и 0.6 (100 эВ) $^{-1}$ для Ar, Kr и Xe, соответственно).

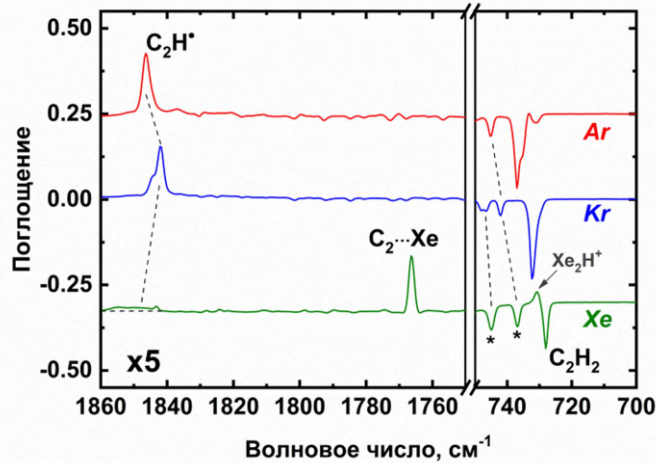


Рисунок 3.1. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие результат радиолиза образцов C_2H_2/Ng ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1000$) рентгеновским излучением. Базовая линия спектра C_2H_2/Xe в области широкой полосы поглощения C_2H^\bullet радикала представлена пунктирной линией. Звёздочками отмечены полосы поглощения димеров ацетилена.

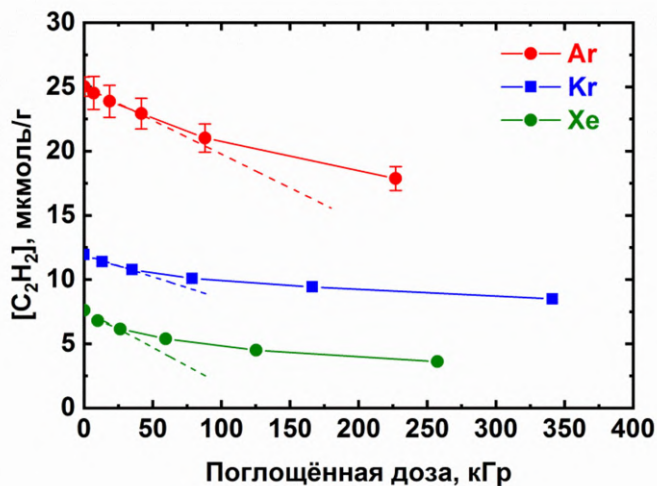


Рисунок 3.2. Кинетические профили радиационно-химического расходования молекул ацетилена, изолированных в матрицах твёрдых благородных газов. Линейная аппроксимация начальных участков кинетических зависимостей представлена пунктирной линией. Погрешность данных для дозовых кривых, зарегистрированная для образцов C_2H_2/Kr и C_2H_2/Xe , меньше размера символа.

На рисунке 3.3 приведены кинетические профили накопления продуктов радиолиза C_2H_2 (C_2H^\bullet и $C_2^\bullet\cdots Xe$) в матрицах Ar, Kr и Xe . Из приведённых данных можно увидеть, что при малых конверсиях ацетилена C_2H^\bullet радикал накапливается практически линейно, а при больших ($\sim 25\%$ от исходного количества ацетилена) – накопление этинильного радикала начинает замедляться, что сопровождается появлением полосы

поглощения $C_2 \cdots Xe$ в матрице ксенона. Значимое ускорение накопления $C_2 \cdots Xe$, согласующееся с антибатным профилем накопления C_2H^\bullet радикала, свидетельствует о том, что $C_2 \cdots Xe$ образуется в ксеноне за счёт вторичных реакций, а именно дегидрирования C_2H^\bullet радикала. Замедление накопления C_2H^\bullet радикала в Ar и Kr позволяет утверждать, что последовательное радиационно-индуцированное дегидрирование C_2H_2 происходит во всех исследуемых матрицах твёрдых благородных газов. Механизм этого превращения приведён ниже (реакции 3.1 и 3.2):

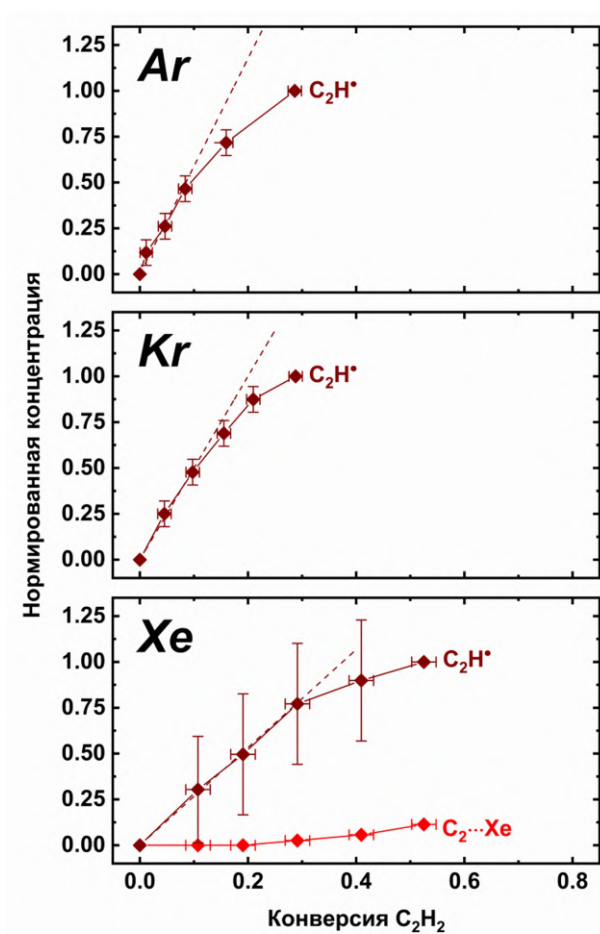


Рисунок 3.3. Кинетические профили накопления продуктов радиолитического распада ацетилена в матрицах Ar, Kr и Xe. Нормирование проводилось на максимальную концентрацию C_2H^\bullet радикала.

Предложенный механизм согласуется с результатами ЭПР-спектроскопии [81; 82], которые демонстрируют практически равные количества H^\bullet и C_2H^\bullet при малых дозах

облучения и заметное смещение баланса в пользу атомов водорода при увеличении дозы поглощённого излучения.

Дополнительно необходимо отметить, что при фотолизе газофазного C_2H_2 зарегистрирован процесс распада ацетилен на C_2 и H_2 [23]. Анализируя профиль накопления $C_2 \cdots Xe$, можно сделать вывод, что данный канал не вносит значимого вклада в образование C_2 в Xe . Однако рассматриваемую реакцию нельзя надёжно отследить в матрицах Ar и Kr комбинацией методов ИК и ЭПР-спектроскопии, что затрудняет сделать вывод о её роли в радиационно-химических превращениях C_2H_2 в Ar и Kr . Дополнительные исследования радиационной химии изолированных молекул ацетилен с использованием аналитических методов, позволяющих непосредственно зарегистрировать образование C_2 в матрицах Ar и Kr (например, ЭСП [143]), могут уточнить возможный вклад рассматриваемого канала распада ацетилен в этих матрицах.

3.2 Этилен (C_2H_4)

В ИК-спектрах необлучённых матриц C_2H_4/Ng ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1000$) наблюдается ряд интенсивных полос поглощения изолированных молекул этилена, положения максимумов которых хорошо согласуются с максимумами полос поглощений C_2H_4 в газовой фазе [141] и результатами предыдущих экспериментов по матричной изоляции [146] (см. таблицу 3.2).

В облучённых образцах C_2H_4/Ng (см. рисунок 3.4) зарегистрированы полосы поглощения $C_2H_3 \cdot$ радикала ($893.7, 900.4$ и 1356.5 см^{-1} в Ar ; $892.3, 896.6$ и 1353.1 см^{-1} в Kr ; 891.1 и 1348.8 см^{-1} в Xe , соответственно) [147], C_2H_2 и $C_2H \cdot$ радикала, которые образуются в результате радиационно-химической деструкции этилена. Дополнительно в ксеноновой матрице наблюдается полоса поглощения $C_2 \cdots Xe$. Также во всех исследуемых матрицах твёрдых благородных газов обнаружены небольшие полосы поглощения «сольватированных протонов» Ng_2H^+ [144].

Оценка радиационно-химических выходов расходования этилена, произведённая из начальных участков кинетических кривых (см. рисунок 3.5), даёт относительно близкие величины ($1.2, 1.1$ и $0.8 (100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ar, Kr и Xe , соответственно). Из данных величин можно сделать вывод, что радиационно-химическое разложение

изолированных молекул для этилена во всех матрицах протекает эффективнее, чем для ацетилена.

Таблица 3.2. Максимумы полос поглощения этилена (см^{-1}).

Отнесение	Ar	Kr	Xe	Газовая фаза [141]
ν_9 (CH_2 а-вал.)	3123.2 3112.2	3112.7 3106.1 3101.9	3095.2	3105.5
$\nu_2 + \nu_{12}$	3082.7	3075.5	3065.2	—
ν_{11} (CH_2 s-вал.)	2998 пл. 2995.6	2990.9 2988.8	2980 пл. 2978.1	2988.66
$\nu_6 + \nu_7$ или $\nu_3 + \nu_{10}$	2179.8	2174.6	2166.8	—
$\nu_6 + \nu_{10}$	2054.3	2049.0	2041.9	—
$\nu_7 + \nu_8$	1888.9	1881.5	~1880 оч. сл.	—
ν_{12} (CH_2 ножн.)	1440.2	1436.7	1432.8	1443.5
ν_7 (CH_2 внепл.)	947.6	943.0	953.5 946.8 ~935	949.3
ν_{10} (CH_2 маятн.)	830.2	828.5	825.0	826.0

пл. — плечо полосы; оч. сл. — очень слабая полоса.

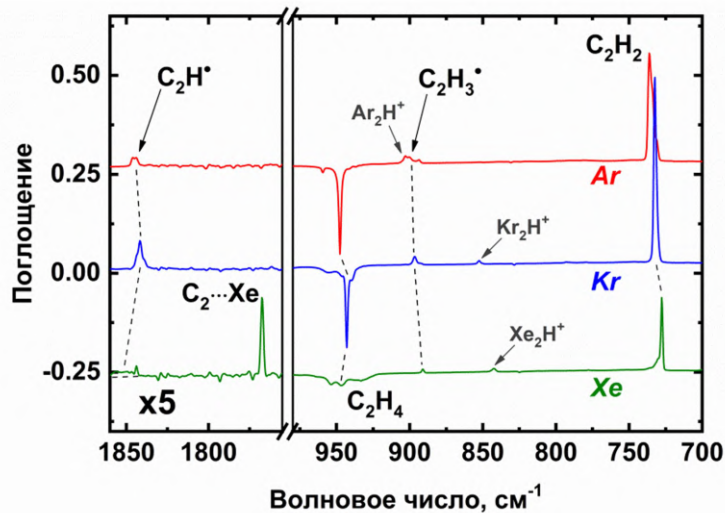


Рисунок 3.4. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие результат радиолитического разложения образцов $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; 1:1000$) рентгеновским излучением. Базовая линия спектра $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Xe}$ в области широкой полосы поглощения $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикала представлена пунктирной линией.

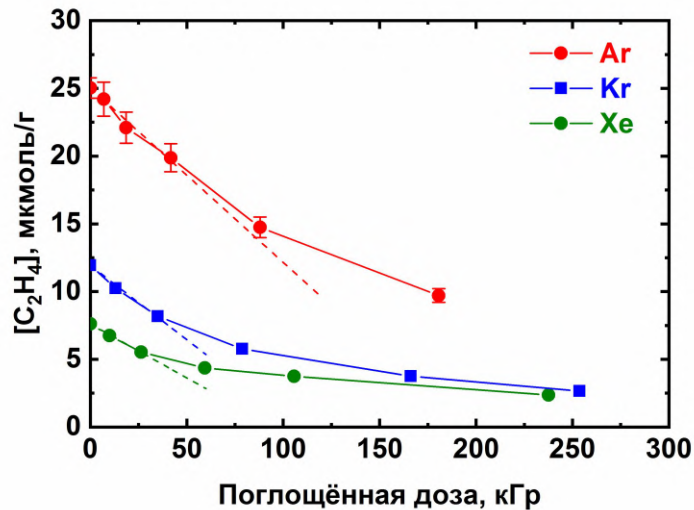
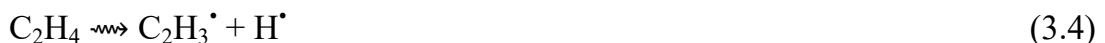


Рисунок 3.5. Кинетика радиационно-химического расходования молекул C₂H₄ в матрицах благородных газов. Пунктирные линии отвечают начальным участкам представленных кривых. Для Kr и Xe планки погрешностей меньше размера символа.

На рисунке 3.6 представлены кинетические профили накопления продуктов радиационно-химических превращений этилена. Из приведённых данных можно заметить, что C₂H₃[•] и C₂H₂ появляются уже при сравнительно малых конверсиях этилена, как и C₂H[•] в Xe. Профиль накопления ацетилена не демонстрирует заметного накопления с ускорением, что свидетельствует о прямом канале образования ацетилена из этилена (реакция 3.3). Значимого накопления с ускорением не наблюдается также и для винильного радикала, однако при больших дозах поглощённого излучения накопление данного соединения замедляется, что наиболее отчётливо наблюдается в матрицах Kr и Xe. Из указанного кинетического поведения C₂H₃[•] радикала можно сделать вывод о его прямом образовании путём дегидрирования этилена (реакция 3.4) и последующей радиационно-индуцированной деструкции этого радикала, которая должна протекать как минимум по одному каналу: распаду на C₂H₂ и H[•] (реакция 3.5).



Отчётливое ускорение накопления с ростом степени конверсии зафиксировано для C₂H[•] во всех матрицах, а также для C₂ в Xe, поэтому для накопления значимых количеств данных молекул требуются сравнительно большие поглощённые дозы. Это явно указывает на образование C₂H[•] и C₂···Xe во вторичных реакциях. Необходимо

отметить, что изолированные молекулы ацетилена, как ранее было продемонстрировано (см. раздел 3.1), достаточно эффективно разлагаются при облучении, образуя C_2H^* и C_2 . Таким образом, можно предположить, что радиационно-химические превращения ацетилена вносят значимый вклад в образование молекул C_2H^* и $C_2 \cdots Xe$, которые детектируются в ИК-спектрах облучённых образцов C_2H_4/Ng . Однако стоит отметить, что расходование ацетилена при радиоллизе должно приводить к явному эффекту насыщения, чего не наблюдается на зарегистрированных кинетических кривых (см. рисунок 3.6). Из этого следует, что ацетилен может дополнительно образовываться во вторичных реакциях, что компенсирует его расходование на образование продуктов дегидрирования. Исходя из атомного баланса, можно сделать вывод, что только реакция 3.5 может быть дополнительным каналом образования C_2H_2 из C_2H_4 .

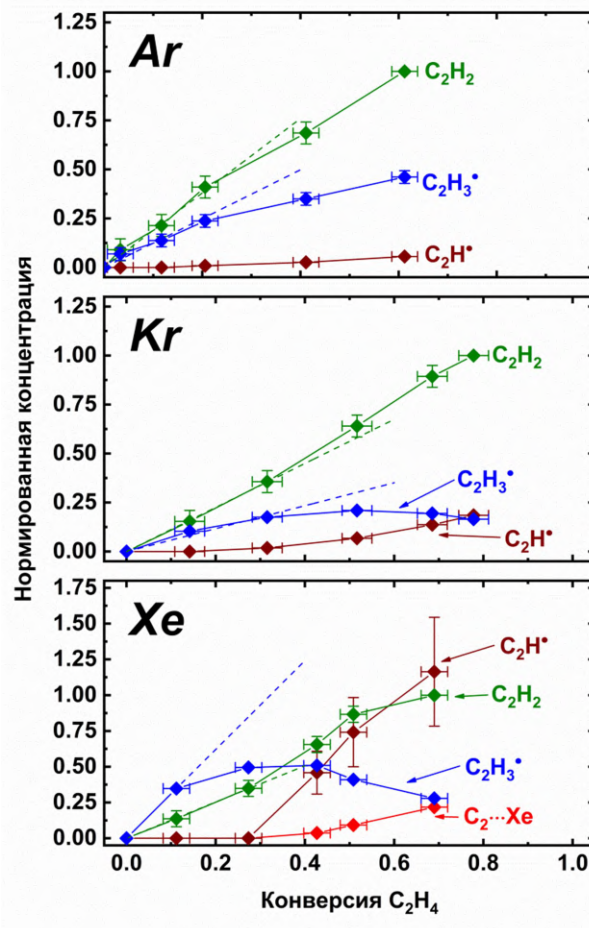


Рисунок 3.6. Кинетические профили накопления продуктов радиолиза этилена в матрицах Ar, Kr и Xe. Нормирование проводилось на максимальную концентрацию ацетилена.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что существует два первичных канала радиационно-индуцированной деструкции изолированных молекул этилена, приводящие к образованию $C_2H_3^{\bullet}$ и C_2H_2 , соответственно. Анализ начальных участков кривых накопления ацетилена и винильного радикала позволяет получить оценку вклада канала образования ацетилена: доля этого канала составляет от 30 до 70 % (растёт в ряду $He < Ar < Kr$), что сопоставимо с вкладом канала распада этилена на винильный радикал и водород.

3.3 Этан (C_2H_6)

В ИК-спектрах необлучённых образцов C_2H_6/Ng ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1000$) зарегистрирован набор интенсивных полос поглощения изолированных молекул этана. Положения максимумов этих полос хорошо согласуются с данными измерений в газовой фазе [141] (см. таблицу 3.3).

Таблица 3.3. Максимумы полос поглощения этана (cm^{-1}).

Отнесение	Ar	Kr	Xe	Газовая фаза [141]
ν_{10} (CH_3 d-вал.)	2992.0 2986.8 2984.2 2979.8	2994.5 2990.6 2985.0 2978.5	2979.6 2973.3	2985.4
ν_5 (CH_3 s-вал.)	2891.5	2894.3 2888.6 2883.5	2882.6 2878.2	2895.8
ν_{11} (CH_3 d-деф.)	1465.8	1464.0	1461.9	1469
ν_6 (CH_3 s-деф.)	1374.5	1376.5 1373.3	1372.5	1379.2
ν_{12} (CH_3 маятн.)	822.3 820.4 818.2	828.3 824.5 818.8	824.2 821.4	821.6

Облучение изучаемых образцов C_2H_6/Ng рентгеновским излучением приводит к разложению изолированных молекул этана и появлению новых полос поглощения в ИК-диапазоне, принадлежащих продуктам его радиационно-химических превращений (см. рисунок 3.7). В образцах C_2H_6/Ng после облучения обнаружены полосы поглощения радикала $C_2H_5^{\bullet}$ ($534.6, 2845.9$ и $3047.3\ cm^{-1}$ в Ar; $532.5, 2838.4$ и $3040.4\ cm^{-1}$ в Kr; $531.1, 2827.6$ и $3028.7\ cm^{-1}$ в Xe) [148] и этилена. Кроме того, в облучённых образцах зарегистрированы полосы поглощения винильного радикала, ацетилена, а также следы этинильного радикала. Необходимо отметить, что сигналы C_2H^{\bullet} радикалов появляются в

образцах после довольно больших поглощённых доз. Дополнительно зафиксированы относительно небольшие полосы поглощения Ng_2H^+ [144].

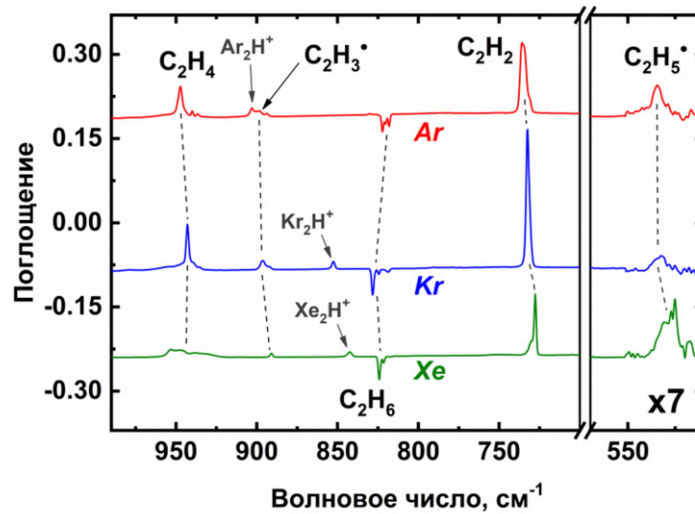


Рисунок 3.7. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие результат радиолиза образцов $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; 1:1000$) рентгеновским излучением.

Оценка радиационно-химических выходов расщедования этана из начальных участков дозовых зависимостей (см. рисунок 3.8) даёт величины 1.8, 1.6 и 0.9 $(100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ar, Kr и Xe, соответственно. Стоит отметить, что данные величины больше, чем для этилена и ацетилена во всех матрицах.

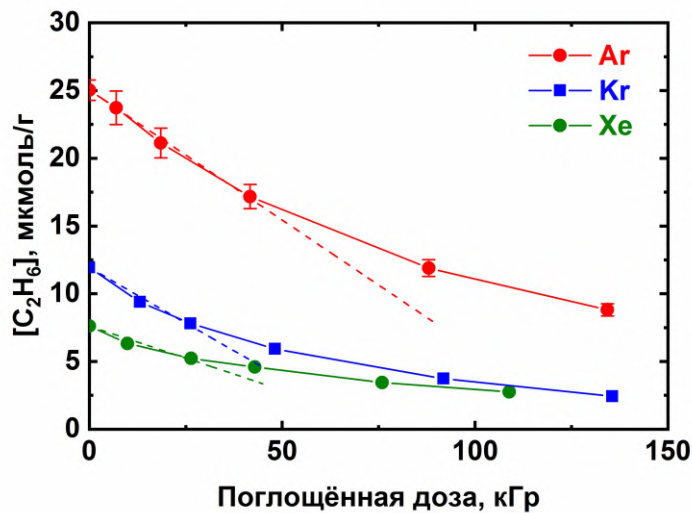


Рисунок 3.8. Кинетика радиационно-химического расщедования молекул C_2H_6 в матрицах благородных газов. Пунктирные линии отвечают начальным участкам представленных кривых. Для Kr и Xe планки погрешностей меньше размера символа.

На рисунке 3.9 приведены кинетические профили накопления продуктов радиолиза этана. Из полученных данных следует, что первичными продуктами

радиолиза изолированных молекул этана являются этилен и этильный радикал (аналогично образованию ацетилена и винильного радикала при радиолизе этилена). Данные продукты радиолиза образуются из изолированных молекул C_2H_6 по реакциям 3.6 и 3.7, соответственно.

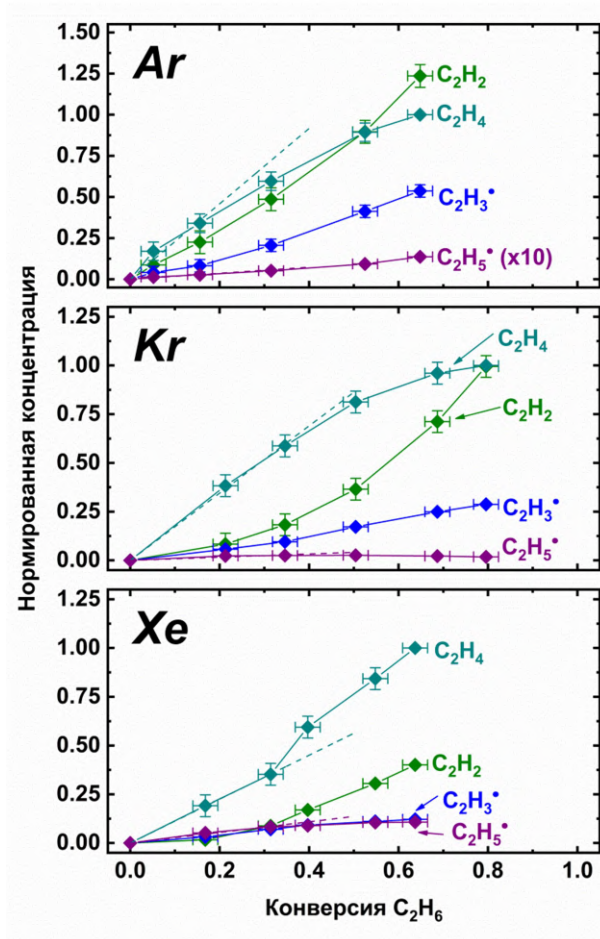


Рисунок 3.9. Кинетические профили накопления продуктов радиолиза этилена в матрицах Ar, Kr и Xe. Профиль накопления этильного радикала в Ar увеличен в 10 раз для лучшего представления. Следует отметить, что профили накопления $C_2H_5^\bullet$ и $C_2H_3^\bullet$ в Xe практически неотличимы в используемых координатах. Нормирование проводилось на максимальную концентрацию этилена.

Кинетические зависимости накопления продуктов радиолиза этана свидетельствуют о том, что доминирующим каналом радиационно-химических превращений этана во всех матрицах является образование этилена (реакция 3.6). Дополнительно можно отметить, что матрица оказывает ярко выраженный эффект на

соотношение каналов образования C_2H_4 и $C_2H_5^\bullet$ (первичные каналы радиоллиза C_2H_6), которое существенно растёт в ряду $Xe < Kr < Ar$ (см. рисунок 3.9).

Для обнаруженного влияния матрицы на соотношение первичных каналов радиоллиза этана (образование этилена и этильного радикала) могут быть предложены два объяснения. Во-первых, процесс фрагментации «горячих» катион-радикалов этана может давать дополнительные количества этилена. Наиболее вероятен данный процесс в аргоне, поскольку в этой матрице должно происходить наиболее эффективное образование «горячих» катион-радикалов (среди исследуемых матриц твёрдых благородных газов). Причиной этому является самая высокая среди исследуемых матричных газов разница ЭИ матрицы и молекулы этана (более 4 эВ для Ar), а также наименее эффективная диссипация избыточной энергии в решётке матрицы вследствие низкой поляризуемости аргона [8]. В основе другого возможного объяснения лежит предположение, что образование первичных продуктов радиоллиза этана происходит из разных (по мультиплетности) возбуждённых состояний: этилена – из синглетных возбуждённых состояний, этильного радикала – из триплетных возбуждённых состояний. В радиационной химии триплетные возбуждённые состояния могут заселяться за счёт рекомбинации спин-некоррелированных пар «катион-радикал – электрон», а также путём ИКК. Процесс ИКК для изолированных молекул должен более эффективно протекать в матрицах с более высоким атомным номером (криптон и ксенон) за счёт эффекта «тяжёлого» атома. В конечном итоге, можно ожидать, что за этим последует увеличение относительного выхода $C_2H_5^\bullet$ радикала в матрицах криптона и ксенона. Необходимо отметить, что схожий матричный эффект наблюдался и в случае радиационно-химических превращений этилена (увеличение выхода первичных радикальных продуктов, а именно $C_2H_3^\bullet$), хотя выражен он заметно слабее (см. раздел 3.2). Вполне вероятно, что схожий эффект матрицы в случае радиоллиза этилена можно объяснить аналогичным образом.

Профили накопления этильного радикала, представленные на рисунке 3.9, демонстрируют явное замедление прироста концентрации данного соединения в матрицах криптона и ксенона при больших дозах. Наблюдаемое разложение $C_2H_5^\bullet$ радикала при больших дозах может в итоге приводить к образованию этилена (реакция 3.8). Особенно ярко вклад вторичных процессов в образование C_2H_4 иллюстрирует кривая накопления этого углеводорода в Хе.



Профили накопления C_2H_2 и $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, напротив, демонстрируют явное накопление с ускорением, свидетельствующее о значимой роли вторичных радиационно-индуцированных превращений в образовании этих соединений при радиоллизе этана. Ключевую роль в упомянутых вторичных процессах должна играть радиационная химия этилена, рассмотренная в разделе 3.2 (дополнительный вклад могут вносить радиационно-индуцированные превращения этильного радикала). Однако уже на малых временах облучения наблюдаются сравнительно большие количества ацетилена и винильного радикала, что может подразумевать участие каналов глубокого дегидрирования этана. На это же указывает наблюдаемый матричный эффект (в аргоне относительные выходы C_2H_2 и $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ при малых дозах больше таковых в ксеноне), который находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по радиолизу молекул метанола, изолированных в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов [13]. В приведённой работе отмечено, что в результате радиационно-химических превращений происходит образование CO из CH_3OH «в один шаг» (формально, это подразумевает отрыв четырёх атомов водорода от метанола). Для объяснения обнаруженного превращения выдвинуто предположение об образовании в результате радиолиза CH_3OH изолированных молекул формальдегида (H_2CO) в возбуждённом состоянии, которые распадаются на CO и водород без стабилизации в матрице. Появление первичных продуктов радиолиза этана (C_2H_4 и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$) в возбуждённом состоянии без стабилизации может объяснить сравнительно эффективное образование ацетилена и винильного радикала при малых дозах. Учитывая низкую эффективность релаксации избыточной энергии в аргоновой матрице, можно ожидать наиболее эффективное протекание указанного процесса в этой матрице, что и зарегистрировано в эксперименте.

3.4 Сравнение радиационной химии изолированных молекул C_2 углеводородов

Подводя итог, можно отметить, что молекулы C_2 углеводородов, изолированные в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, при радиоллизе претерпевают последовательное дегидрирование. Продукты разрыва C–C связи образуются в пренебрежимо малых количествах. Можно ожидать, что значимый вклад в

наблюдаемую селективность вносит «эффект клетки» [2]. Экстраполируя данный результат на радиолиз данных углеводородов в твёрдых инертных низкотемпературных средах к предельно большим дозам, в конечном итоге можно ожидать образования молекулы диуглерода (C_2).

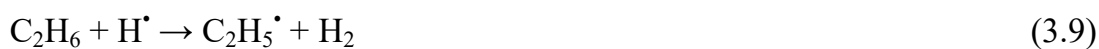
Анализируя полученные значения радиационно-химических выходов расходования молекул C_2 углеводородов, можно заключить, что в исследуемых матрицах твёрдых благородных газов (Ar, Kr и Xe) отмечается увеличение скорости расходования (уменьшение радиационной стойкости) в ряду $C_2H_2 < C_2H_4 < C_2H_6$. Данное наблюдение в общем виде согласуется с данными о более низких выходах водорода и представлениями о более эффективной физической релаксации избыточной энергии для ненасыщенных углеводородов [27]. Сравнивая радиационно-химические выходы расходования для одного и того же C_2 углеводорода в разных матрицах, можно отметить, что выходы расходования этана, этилена и ацетилена в Ar и Kr сопоставимы. При этом эффективность разложения C_2H_6 и C_2H_4 в Xe явно ниже, чем в Ar и Kr, в то время как для C_2H_2 радиационно-химический выход расходования в Xe, наоборот, выше, чем в Ar и Kr. Снижение выхода разложения этана и этилена в Xe можно объяснить более эффективной релаксацией избыточной энергии вследствие относительно высокой поляризуемости этой матрицы. В случае ацетилена можно предположить, что сравнительно высокий выход расходования в Xe обусловлен более высоким вкладом реакций из триплетных возбуждённых состояний (которые эффективнее заселяются в Xe из-за эффекта «тяжёлого» атома), что перевешивает снижение выхода за счёт более эффективного рассеивания избыточной энергии в Xe. Однако при обсуждении влияния матрицы на радиационно-химическое расходование ацетилена в данном случае следует быть осторожным ввиду малой разницы величин радиационно-химических выходов и сравнительно больших погрешностей определения поглощённой дозы.

Сопоставление радиационной химии углеводородов в низкотемпературных инертных матрицах и низкотемпературных льдов индивидуальных веществ (ацетилена, этилена и этана) показывает существенное отличие для ацетилена, поскольку радиолиз ацетиленовых льдов преимущественно приводит к образованию продуктов конденсации, а не дегидрирования [28–37]. В данном случае продукты конденсации могут получаться через промежуточное формирование, как заряженных интермедиатов, так и молекул в возбуждённом состоянии [27]. В случае экспериментов по матричной

изоляции образование продуктов конденсации не происходит из-за практического отсутствия возможности бимолекулярных реакций в этих условиях. Однако следует отметить, что как радиолиз [83], так и фотолиз [79] димеров ацетиленов приводит к образованию различных C_4 молекул, т.е. к конденсации. Этот результат указывает на то, что продукты конденсации могут получаться во льде чистого ацетиленов из существующих «заготовок» (димеров и более крупных ассоциатов C_2H_2) [83], а процесс их формирования, по-видимому, не требует поступательной диффузии молекул.

В облучённых льдах этиленов наблюдается широкий спектр продуктов, отвечающих как гидрированию ($C_2H_5^\bullet$, C_2H_6), так и дегидрированию (C_2H_2) исходных молекул этиленов, а также продукты конденсации (C_4H_{10} и C_4H_8) и укорочения углеродной цепи (CH_4) [28; 29; 30; 31; 46–48]. При этом в низкотемпературных инертных матрицах наблюдается исключительно дегидрирование. Винильный радикал, который является одним из ключевых первичных продуктов радиолиза этиленов в матрицах твёрдых благородных газов, не был обнаружен среди продуктов радиолиза чистого этиленового льда. Это различие, по-видимому, обусловлено сравнительно высокой реакционной способностью винильного радикала и, возможно, относительно небольшим вкладом реакции 3.4 при радиолизе чистого C_2H_4 . Отсутствие продуктов гидрирования этиленов в низкотемпературных инертных матрицах можно объяснить сравнительно низкой концентрацией молекул этиленов (мольное соотношение C_2H_4/Ng равно 1:1000) и образующихся при радиолизе атомов водорода, что снижает вероятность соответствующих реакций.

В качестве основных продуктов радиолиза льдов чистого этанов выделяют C_2H_4 и $C_2H_5^\bullet$ [30–32; 56–58], причём выход $C_2H_5^\bullet$ радикала в случае радиолиза чистого этанов значительно выше, чем в случае изолированных молекул этанов. Этот результат можно объяснить дополнительным вкладом реакций 3.9 и 3.10 (показано, что первая реакция протекает в этановых льдах даже при криогенных температурах [54], а свидетельства протекания второй реакции получены из результатов ЭПР-экспериментов с низкотемпературными матрицами [149]).



Также следует отметить, что радиолиз этановых льдов дополнительно приводит к образованию метанов (реакция 3.11), и вклад этого канала является довольно

значимым [57]. Практически полное отсутствие сигналов CH_4 в облучённых образцах $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ng}$, по-видимому, объясняется тем, что получающийся в реакции 3.11 метилен (CH_2) остаётся в матричной клетке рядом с CH_4 и далее реагирует с метаном, восстанавливая исходную молекулу C_2H_6 («эффект клетки»). В чистом льду C_2H_6 метилен может прореагировать с окружающими молекулами, что, таким образом, препятствует реакции метилена с метаном. Также возможен радиационно-индуцированный распад этана на два метильных радикала (реакция 3.12), которые в условиях этанового льда могут реагировать с окружающими молекулами, отрывая от них атомы водорода с образованием метана. В условиях матричной изоляции матричное окружение препятствует реакции метильных радикалов с другими изолированными молекулами, оставляя метильным радикалам единственную возможность: прореагировать друг с другом. Необходимо отметить, что в случае радиолиза этиленовых льдов также обнаружен метан, в то время как радиолиз матриц $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ng}$ не приводит образованию значимых количеств CH_4 . Предполагается, что метан образуется путём распада молекул этана, которые, в свою очередь, получают в результате последовательного гидрирования этилена [47]. В условиях матричной изоляции не обнаруживается последовательное гидрирование изолированных молекул этилена с образованием молекул этана (см. раздел 3.2). Вполне вероятно, что наблюдаемое различие радиационной химии чистых льдов этилена и матриц $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ng}$ в контексте образования метана можно объяснить упомянутым выше образом.



В заключение можно ещё раз отметить, что изолированные молекулы ацетилена претерпевают дегидрирование, в то время как изолированные димеры ацетилена могут конденсироваться с образованием C_4 молекул. Этот пример хорошо демонстрирует, что образование межмолекулярных комплексов может существенно повлиять на каналы радиационно-химических превращений ацетилена. Разнообразная радиационная химия некоторых комплексов ацетилена, приводящая как к деструкции углеродной цепи, так и к её наращиванию, будет подробно рассмотрена в следующей главе.

4 Радиационно-химические превращения изолированных комплексов ацетилена

Как следует из обзора литературы (см. пункт 1.2.2), радиационно-химические превращения ацетилена в различных смешанных льдах, прежде всего, во льдах на основе наиболее распространённых в космосе молекул – воды и окиси углерода, представляют существенный интерес для понимания возможного механизма синтеза некоторых ключевых для предбиологической эволюции сложных органических молекул. Кроме того, вопрос о влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий на радиационную химию молекул весьма нетривиален и является существенным для фундаментальной радиационной химии. В данной главе изложены результаты впервые выполненных исследований радиационно-химических превращений комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ в условиях матричной изоляции [150–152], и дана их последовательная интерпретация с точки зрения вероятных механизмов.⁷

4.1 Комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$

4.1.1 Спектроскопия комплекса

ИК-спектры необлучённых $C_2H_2/H_2O/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1:1000$) образцов демонстрируют набор интенсивных полос поглощения, которые соответствуют мономерам C_2H_2 и H_2O . Дополнительно наблюдаются сигналы мультимеров ацетилена $(C_2H_2)_n$ и воды $(H_2O)_n$, молекул CO_2 (ИК-активная атмосферная примесь) [79; 81–83; 153; 154], а также достаточно интенсивные полосы поглощения целевого комплекса – $C_2H_2 \cdots H_2O$ (см. рисунки 4.1 и 4.2). Необходимо подчеркнуть, что комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$ экспериментально изучался ранее в матрицах аргона и неона [155; 156] и в газовой фазе [157–160], а также был охарактеризован с помощью квантово-химических расчётов [158; 161; 162]. В данной работе идентификация полос поглощения этого

⁷ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 1) Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-induced chemistry in the $C_2H_2-H_2O$ system at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2020. – Т. 491. – №. 4. – С. 5140–5150 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 50 %). 2) Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. $C_2H_2 \cdots CO$ complex and its radiation-induced transformations: a building block for cold synthetic astrochemistry // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2021. – Т. 506. – №. 3. – С. 3499–3510 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 50 %). 3) Zasimov P.V., Tyurin D.A., Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Formation and Evolution of $H_2C_3O^+$ Radical Cations: A Computational and Matrix Isolation Study // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Т. 144. – №. 18. – С. 8115–8128 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 50 %).

комплекса в аргоне проводилась на основании ранее опубликованных данных, полученных в условиях изоляции комплекса в аргонной матрице [155]. Отнесение полос комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в ксеноновых и криптоновых матрицах проводилось путём сопоставления зарегистрированных ИК-спектров с данными для аргонной матрицы (с учётом сравнительно небольших «матричных сдвигов»). Проведённая идентификация подтверждается результатами экспериментов с изотопно-замещённым ацетиленом ($^{13}C_2H_2/H_2O/Ar$). Максимумы полос поглощения комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в исследуемых матрицах твёрдых благородных газов (Ar, Kr и Xe), а также величины «комплексно-индуцированного сдвига» относительно соответствующей полосы мономера ацетилена, представлены в таблице 4.1. Приведённые в таблице «комплексно-индуцированные сдвиги» хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [155; 156; 158; 159; 162].

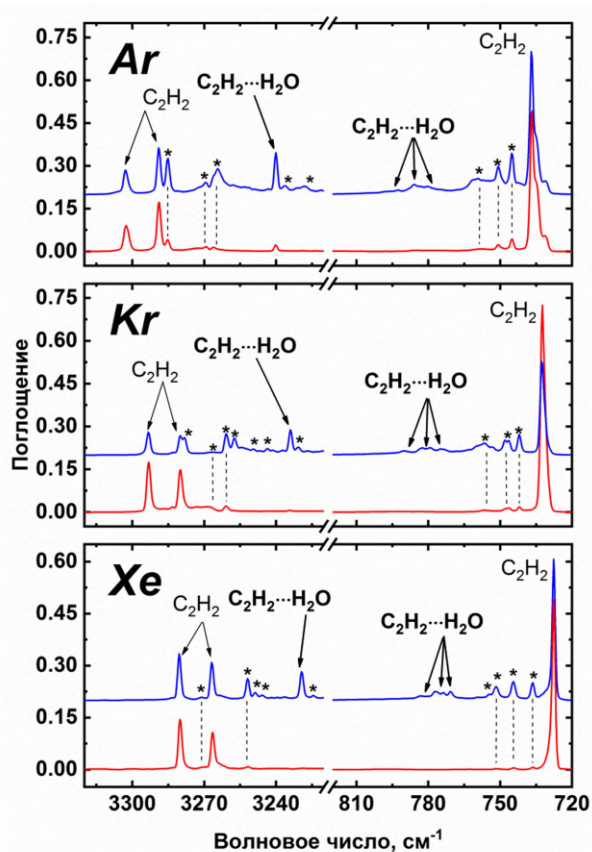


Рисунок 4.1. Фрагменты ИК-спектров необлучённых матриц $C_2H_2/H_2O/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$; 1:1:1000, верхний спектр) и C_2H_2/Ng (1:1000, нижний спектр). Полосы поглощения димеров ацетилена обозначены звёздочками. Небольшое количество комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в образцах C_2H_2/Ng объясняется наличием следов примесной воды.

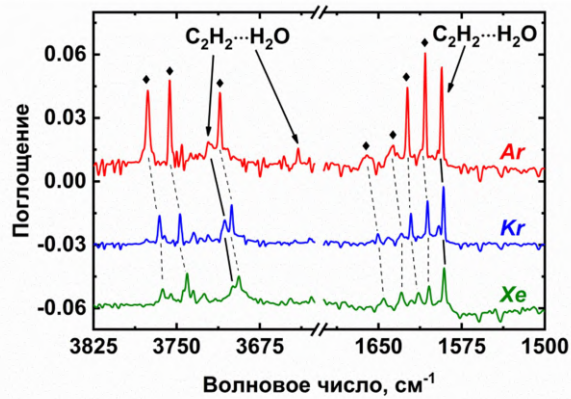


Рисунок 4.2. Фрагменты ИК-спектров необлучённых матриц $C_2H_2/H_2O/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:1:1000$). Полосы поглощения изолированных молекул H_2O обозначены ромбами (множество полос возникает из-за вращения изолированных молекул воды).

Для определения кинетики распада комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в данной работе использована интенсивная полоса, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям C–H в молекуле ацетилена, связанного в комплекс. По грубой оценке, отношение $C_2H_2 \cdots H_2O$ комплекса к изолированным молекулам C_2H_2 составляет около 5–20 %. Эта оценка основана на сравнении интегральных интенсивностей антисимметричных валентных колебаний C–H ацетилена, связанного в комплекс, и мономерного ацетилена с учётом расчётных коэффициентов молярного поглощения (254 и 96 км моль^{-1} , для комплекса и мономера соответственно, согласно расчётам на уровне теории MP2/aug-cc-pVTZ [162]). Отметим, что образование комплексов может значительно влиять на коэффициенты молярного поглощения молекул. Согласно расчётам [162], интегральный коэффициент молярного поглощения для антисимметричных валентных колебаний увеличивается примерно в три раза, в то время как интенсивность полосы антисимметричных деформационных колебаний ацетилена немного уменьшается при образовании комплекса. Зарегистрированные ИК-спектры (рисунок 4.1) подтверждают данный эффект: полосы антисимметричных деформационных колебаний мономерного C_2H_2 намного интенсивнее, чем полосы антисимметричных валентных колебаний, в то время как для комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ наблюдается противоположная ситуация.

Таблица 4.1. Положения максимумов полос поглощения C_2H_2 , H_2O и комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$, а также величины соответствующих «комплексно-индуцированных сдвигов» (cm^{-1}) в матрицах Ar, Kr и Xe. Курсивом отмечены полосы поглощения, возникающие за счёт эффекта «расщепления положения». Невозмущённые положения полосы ν_3^0 (C–H а-вал.) ацетилена и рассчитанный от данного положения «комплексно-индуцированный сдвиг» приведены в круглых скобках.

$^{12}C_2H_2$									$^{13}C_2H_2$		
Ar			Kr			Xe			Ar		
Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг
C_2H_2											
3302.8 ^a			3293.2 ^a			3280.4 ^a					
3288.9 ^a			3280.0 ^a			3266.8 ^a					
(3294.6)	3240.1	(-54.5)	(3287.5)	3234.0	(-53.5)	(3274.5)	3229.3	(-45.2)	3285.0	3228.4	-56.6
	<i>792.7</i>			<i>790.1</i>			<i>783.2</i>		<i>735.0</i>	<i>790.2</i>	
736.9	785.9	+49.0	732.6	782.4	+49.8	727.6	777.1	+49.5	<i>732.9 пл.</i>	783.1	+48.1
<i>734.6 пл.</i>	<i>783.4</i>			<i>779.2</i>			<i>773.7</i>		<i>729.1</i>	<i>780.7</i>	
<i>731.1</i>	<i>780.2</i>			<i>774.8</i>			<i>770.7</i>			<i>777.7</i>	
H_2O											
3711.0	3721.5 ^o	+10.5	3700.3	3706.7 ^o	+6.4	3693.5	3699.2 ^o	+5.7	3711.0	3721.5	+10.5
3653.3	3640.4	-12.9	3643.1	–	–	–	–	–	3653.3	3640.4	-12.9
1589.7	1593.0	+3.3	1587.7	1591.4 ^o	+3.7	1587.4	1590.8 ^o	+3.4	1589.7	1593.0	+3.3

^a Ферми-резонанс с комбинационной модой $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$; ^o предварительное отнесение. пл. – плечо полосы.

4.1.2 Радиолиз образцов $C_2H_2/H_2O/Ng$

Радиолиз матриц $C_2H_2/H_2O/Ng$ рентгеновским излучением приводит к разложению молекул C_2H_2 и H_2O , а также комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ и образованию новых соединений. Изолированные молекулы ацетилена и воды претерпевают дегидрирование в результате облучения. В результате отщепления водорода из ацетилена образуются C_2H^\bullet и C_2 (см. раздел 3.1), а из воды – OH^\bullet радикалы и атомы кислорода [153] (кроме того, из обеих молекул при радиолизе образуются атомы водорода). Стоит отметить, что в облучённых образцах $C_2H_2/H_2O/Ng$ наблюдаются полосы поглощения C_2H^\bullet радикала (и $C_2 \cdots Xe$ в матрице Xe), а также OH^\bullet радикала. Данные соединения возникают в результате радиолиза изолированных молекул C_2H_2 и H_2O , они наблюдаются и в случаях двойных систем (C_2H_2/Ng и H_2O/Ng , соответственно). Кроме того, в облучённых образцах обнаружены небольшие количества продуктов радиолиза димеров ацетилена (см. раздел 3.1), C_2H^- аниона [145], а также Ng_2H^+ [144].

Новыми соединениями, полосы поглощения которых появляются только в ИК-спектрах облучённых тройных матриц $C_2H_2/H_2O/Ng$ (см. рисунок 4.3), являются кетен (H_2CCO), кетенильный радикал ($HCCO^\bullet$), монооксид углерода (CO) и метан (CH_4). Они возникают в результате радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$. Отметим, что вблизи полос поглощения H_2CCO обнаруживаются дополнительные интенсивные полосы, которые не наблюдаются в ИК-спектрах молекул кетена, изолированных в инертных низкотемпературных матрицах [112; 163], что вероятно говорит об образовании «возмущённого кетена» в матрице. На основании аргументов, приведённых ниже, данные полосы отнесены к молекулярной паре H_2CCO-H_2 , находящейся в одной матричной клетке. В аргоновой матрице дополнительно обнаружены сигналы винилового спирта (CH_2CHOH), в то время как в Kr и Xe полосы поглощения данного соединения не наблюдаются. Необходимо подчеркнуть, что ни в одном из ИК-спектров облучённых матриц не зафиксированы полосы поглощения ацетальдегида (CH_3CHO). Это может указывать на то, что ацетальдегид либо не образуется, либо не стабилизируется в условиях эксперимента (см. пункт 4.1.3).

Результаты экспериментов с изотопным замещением ($^{13}C_2H_2/H_2O/Ar$) подтверждают идентификацию продуктов радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$. Облучение матриц $^{13}C_2H_2/H_2O/Ar$ приводит к образованию $H_2^{13}C^{13}CO$, $H_2^{13}C^{13}CO-H_2$, $H^{13}C^{13}CO$, ^{13}CO , $^{13}CH_4$, а также $^{13}CH_2^{13}CHOH$. Фрагменты ИК-спектров, иллюстрирующие

образование $^{13}\text{CH}_4$ из комплекса $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ в результате радиолиза представлены на рисунке 4.4. Максимумы полос поглощения продуктов радиолиза $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ комплекса представлены в таблице 4.2.

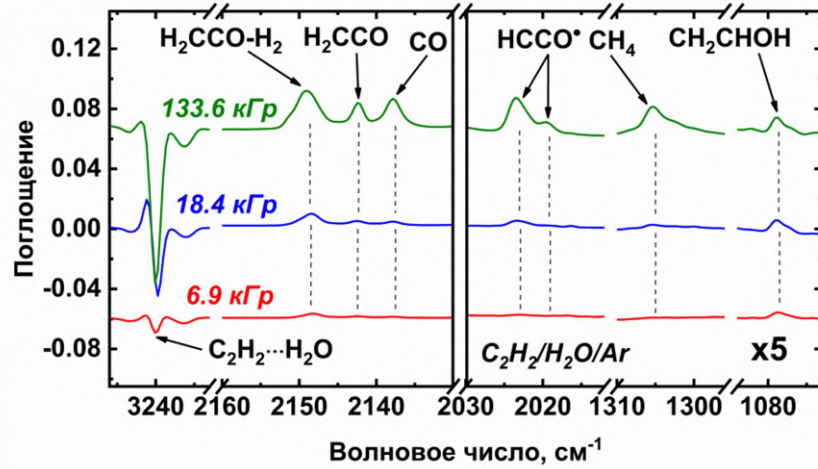


Рисунок 4.3. Фрагменты разностных ИК-спектров, демонстрирующие результат действия рентгеновского излучения на образец $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1:1:1000).

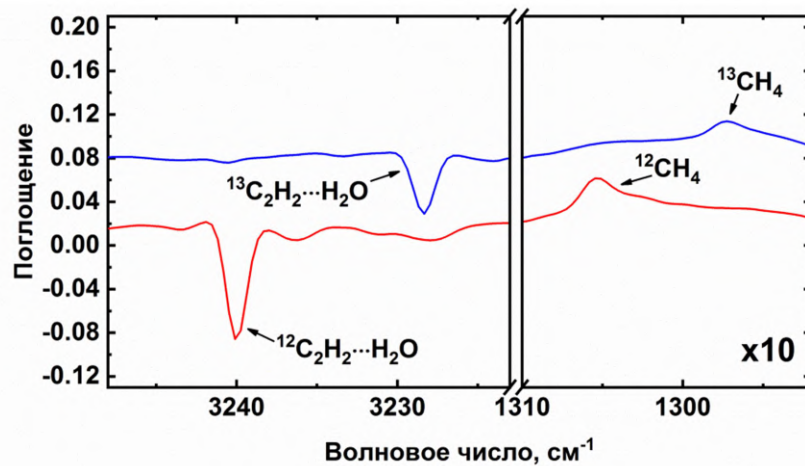


Рисунок 4.4. Фрагменты разностных ИК-спектров, иллюстрирующие образование $^{12}\text{CH}_4$ ($^{13}\text{CH}_4$) при радиолизе комплекса $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ ($^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 4.2. Максимумы полос поглощения основных продуктов радиолиза $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ (см^{-1}). Курсивом указаны полосы поглощения, возникающие за счёт эффекта «расщепления положения» («матричных сайтов»).

Молекула	Отнесение	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$			$^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$
		Ar	Kr	Xe	Ar
H_2CCO [112; 163]	ν_1 (CH_2 s-вал.)	3063.1			3057.2
	ν_2 ($\text{C}=\text{O}$ вал.)	2142.4	2139.7	2136.9	2080.2
	ν_8 (CH_2 маятн. в плоск.)	975.6			
$\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$	ν_1 (CH_2 s-вал.)	3072.2			3067.8
	ν_2 ($\text{C}=\text{O}$ вал.)	2149.1	2145.6 <i>2143.6</i>	2139.9	2087.1
	ν_8 (CH_2 маятн. в плоск.)	971.4			
HCCO^* [142]	ν_2 (CCO a-вал.)	2023.5	2020.5	2016.1	1965.3
		2019.6	2017.1	2013.7	1961.7
CO [164]	ν_1 ($\text{C}\equiv\text{O}$ вал.)	2137.8	2135.6	2133.5	2090.5
CH_4 [165]	ν_4 (CH_4 d-деф.)	1305.3	1302.4	1300.4	1296.8
CH_2CHOH [114]	ν_9 (смеш.)	1078.9	–	–	1070.6
	ν_{13} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ из плоск.)	813.6			805.4

плоск. – плоскость; смеш. – смешанная мода колебаний.

Рассматривая отнесение наблюдаемых полос поглощения «возмущённого кетена» к $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, подчеркнём, что, как следует из литературных данных [66; 112], кетен может получаться в результате реакции атомов кислорода с ацетиленом. Как следует из атомного баланса, образование H_2CCO из комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ должно сопровождаться возникновением атомарного или молекулярного водорода. Образующийся водород может, как покинуть матричную клетку, в которой находится кетен, так и остаться внутри неё. В последнем случае следует ожидать образование молекулярной пары $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, причём находящийся в одной матричной клетке с водородом кетен как раз может рассматриваться в качестве «возмущённого» вследствие влияния соседней молекулы H_2 . Это может приводить к определённому сдвигу полос поглощения возмущённого кетена в ИК-спектре относительно сигналов изолированного («невозмущённого») кетена. Вероятнее всего, «возмущённый кетен» образуется в результате переноса атома кислорода внутри комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$. Изолированный

кетен может получаться как из комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$, так и в результате реакции окисления изолированных молекул ацетилена (см. пункт 4.1.3).

Дополнительно отметим, что радиолиз изолированных молекул ацетальдегида (см. раздел 5.1) также приводит к образованию кетена, причём в облучённых образцах наблюдаются (см. рисунок 4.5) полосы поглощения обеих форм кетена, рассмотренных выше. Такой же результат наблюдается и при фотолизе этиленоксида (C_2H_4O), изолированного в аргоновой матрице [121], а также при фотолизе системы $C_2H_4/O_3/Ar$, где, как полагают, в качестве прекурсора кетена выступают виниловый спирт или бирадикал $\cdot CH_2CH_2O \cdot$ [114]. Однако в этих работах наблюдаемые полосы поглощения отнесли к изолированным молекулам кетена, хотя, как было отмечено ранее, некоторые из этих полос (те, что в данной работе были отнесены к H_2CCO-H_2) не наблюдаются в ИК-спектрах матриц, полученных осаждением газовой смеси H_2CCO/Ng [163]. Учитывая этот факт, необходимо подчеркнуть, что, как следует из атомного баланса, фотоиндуцированное разложение изомеров C_2H_4O должно приводить к образованию кетена в паре с атомарным или молекулярным водородом. Более того, образование комплексов $H_2CCO \cdots HX$ зафиксировано ранее при фотолизе некоторых соединений CH_3COX (например, уксусная кислота (CH_3COOH) [166] и ацетилцианид (CH_3COCN) [167]): в этом случае молекулярная пара H_2CCO-H_2 должна соответствовать ситуации $X = H$.

Для проверки проведённой идентификации выполнены предварительные квантово-химические расчёты на уровне $CCSD(T)/L2a_3$ (см. таблицу Б1 Приложения Б), которые показывают, что молекулярная пара H_2CCO-H_2 является практически несвязанной. Энергия образования пары с учётом поправки на ZPVE близка к нулю (в данном случае не учитывалась ошибка суперпозиции базисного набора, однако стоит отметить, что с её учётом энергия комплексообразования должна стать ещё меньше). Оценённый из расчётов «комплексно-индуцированный сдвиг» для валентных колебаний $C=O$ колебаний H_2CCO примерно равен -1 см^{-1} , что также указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие (см. таблицу Б2 Приложения Б). В связи с этим существование молекулярной пары H_2CCO-H_2 , соответствующей минимуму на ППЭ, в условиях эксперимента является сомнительным.

Таким образом, наблюдаемый в эксперименте сдвиг между полосами поглощения «возмущённого» и «невозмущённого» кетена, скорее всего, не связан непосредственно с

комплексобразованием. Наиболее вероятно, что искажение матричной клетки, вызванное наличием водорода рядом с кетеном, может приводить к наблюдаемому результату. В связи с этим можно отметить, что матрица влияет на величину сдвига между полосами «возмущённого» и «невозмущённого» кетена (сдвиг равен +6.7, +5.9 и +3.0 см^{-1} для Ar, Kr и Xe, соответственно), что согласуется с предложенным объяснением, поскольку матричная клетка ксенона имеет больший свободный объём.

Результаты экспериментов с матрицами $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; 1:1:1000$) также подтверждают приведённую интерпретацию (N_2O использовался как источник атомов кислорода). Радиолит этих образцов приводит к образованию как возмущённого, так и невозмущённого кетена, однако положения полос возмущённого кетена в облучённых образцах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$ отличаются (см. рисунок 4.5). Наблюдаемый в данном случае сдвиг между полосами поглощения возмущённого и невозмущённого кетена составляет +8.5, +6.5 и +2.9 см^{-1} для Ar, Kr и Xe, соответственно. Отличие объясняется тем, что в облучённых матрицах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ образуется захваченная в матричной клетке молекулярная пара $\text{H}_2\text{CCO}-\text{N}_2$, которая, вероятно, возмущается матричным окружением сильнее, чем пара $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ вследствие большего объёма молекулы азота по сравнению с водородом. Отличаются также и положения высокочастотной части сигнала HCCO^\bullet (см. рисунок 4.5), что, вероятнее всего, также объясняется образованием радикал-молекулярной пары ($\text{HCCO}^\bullet-\text{H}_2$ и $\text{HCCO}^\bullet-\text{N}_2$, соответственно), захваченной в матричной клетке.

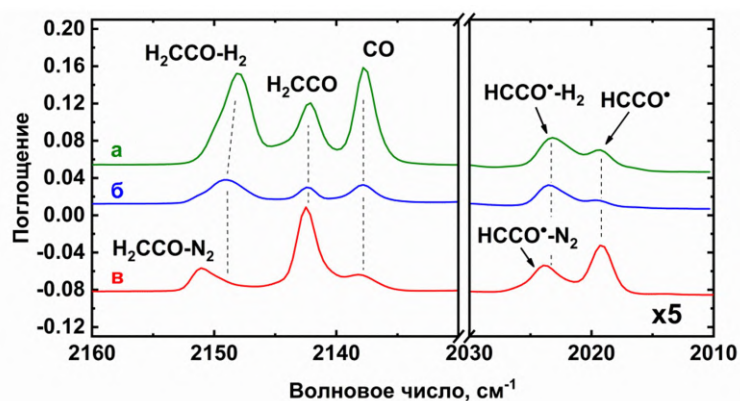


Рисунок 4.5. Фрагменты разностных ИК-спектров, демонстрирующие структуру основных полос поглощения H_2CCO и HCCO^\bullet , образующихся при радиолит образцов: (а) $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ar}$ (1:1000); (б) $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1:1:1000) и (в) $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1:1:1000).

Для получения более детальной информации о радиационно-химических превращениях комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ следует рассмотреть кинетические зависимости накопления основных продуктов радиолиза этого комплекса (см. рисунок 4.6). Как следует из рисунка 4.6, профили накопления основных продуктов радиолиза в Ar, Kr и Xe очень похожи. Отметим, что в аргоне продолжительным облучением образца удалось достичь почти полного разложения исходного комплекса (степень конверсии $\sim 97\%$). Анализ дозовых зависимостей показывает, что профили накопления возмущённого и невозмущённого кетена, а также $HCCO^{\bullet}$ радикала в Ar насыщаются при конверсии примерно 80% исходного комплекса, а профиль винилового спирта – насыщается примерно при 60% конверсии. В Kr и Xe кинетические кривые возмущённого и невозмущённого кетена при малых и средних конверсиях комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ похожи на кривые в Ar. При этом явного насыщения накопления данных продуктов радиолиза в матрицах криптона и ксенона не наблюдается до $70\text{--}80\%$ конверсии исходного комплекса. Прирост количества CO и CH_4 во всех матрицах происходит даже при сравнительно больших конверсиях комплекса. Кроме того, накопление этих молекул (а также $HCCO^{\bullet}$ радикала) происходит с заметной задержкой, что говорит о высоком вкладе вторичных радиационно-индуцированных процессов в образование данных соединений. Исключение составляет лишь профиль накопления CH_4 в Kr, демонстрирующий насыщение при более высоких дозах, которое, по-видимому, обусловлено последующими радиационно-индуцированными превращениями образовавшегося метана.

Дополнительно стоит отметить, что во всех матрицах CO образуется больше, чем CH_4 (см. рисунок 4.6). Отношение интенсивностей полос поглощения CO/ CH_4 с учётом коэффициентов молярного поглощения для исследуемых образцов по грубой оценке составляет от $6:1$ до $8:1$ при максимальной конверсии исходного комплекса. Вместе с тем, CH_4 образуется более эффективно, чем $HCCO^{\bullet}$ (отношение $CH_4/HCCO^{\bullet}$ в исследуемых матрицах варьируется от $5:1$ до $10:1$).

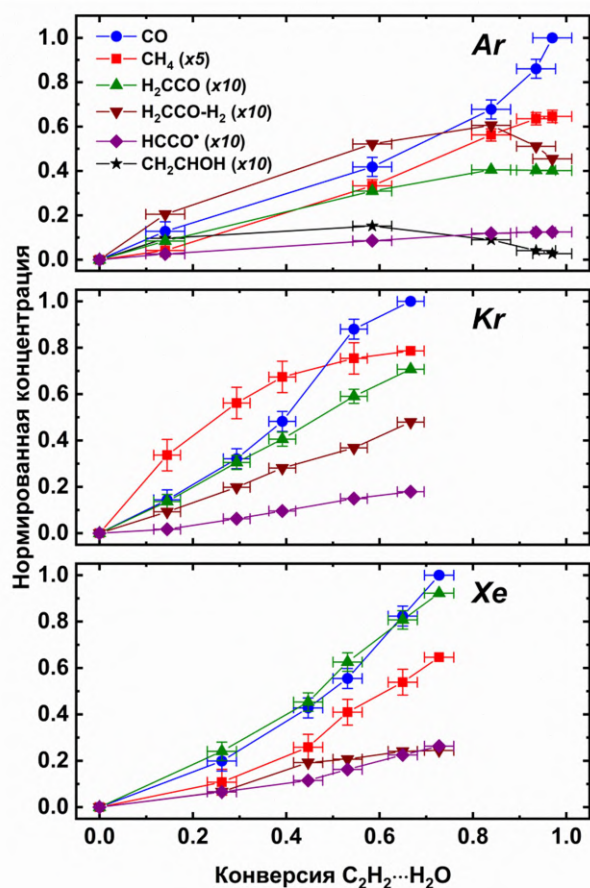


Рисунок 4.6. Профили накопления основных продуктов радиолитического распада комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в Ar, Kr и Xe. Нормирование проводилось на максимальную концентрацию CO.

4.1.3 Механизм радиационно-химических превращений в системе $C_2H_2/H_2O/Ng$

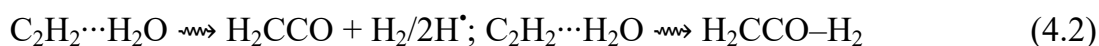
Полученные данные позволяют заключить, что радиолитический распад матриц $C_2H_2/H_2O/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$) приводит к образованию различных молекул C_2 (H_2CCO , $HCCO^*$ и CH_2CHOH) и C_1 (CH_4 и CO). «Синтетические» продукты радиолитического распада (возмущенный и невозмущенный кетен, виниловый спирт) накапливаются при сравнительно малых дозах поглощенного излучения и начинают расходоваться при более высоких дозах, в то время как накопление продуктов деградации межуглеродной связи (CO и CH_4) ускоряется при продолжительных облучениях. Этот результат соответствует общей схеме, подразумевающей образование новых связей с последующим разрывом $C \equiv C$ связи.

Одним из первичных «синтетических» продуктов, образующихся в облученных образцах $C_2H_2/H_2O/Ng$, является кетен, который наблюдается даже при минимальных

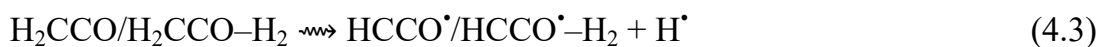
временах облучения и играет важную роль в радиационно-индуцированной эволюции исследуемой системы. Стоит также отметить, что во всех матрицах кетен частично образуется в «возмущённом» состоянии. Ранее в литературе отмечалось [64–66; 68; 112], что кетен может получаться в результате реакции атомов кислорода с изолированными молекулами ацетилена (реакция 4.1; в таком случае должен получаться «невозмущённый» кетен). Атомы кислорода в исследуемой системе, очевидно, возникают в результате радиационно-индуцированного дегидрирования изолированных молекул воды [153].



В случае радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ окисление ацетилена с образованием кетена возможно за счёт межмолекулярного переноса атома кислорода с H_2O на C_2H_2 . Образующийся при этом водород может покидать матричную клетку в атомарной или молекулярной форме или остаться в матричной клетке с H_2CCO (реакция 4.2). В первом случае должен возникать «невозмущённый» кетен (изолированные молекулы H_2CCO), а во втором – «возмущённый» кетен (захваченная в одной матричной клетке молекулярная пара $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$). Следует отметить, что процесс радиационно-индуцированного образования кетена из комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ за счёт переноса атома кислорода внутри комплекса в определённой мере похож на фотоиндуцированную конверсию комплекса $\text{HCCO}^\bullet \cdots \text{CO}$ в $\text{HCC} \cdots \text{CO}_2$ в низкотемпературных матрицах [168].



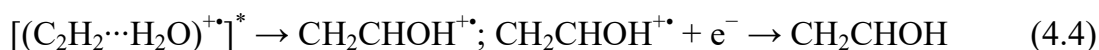
Кетенильный радикал (HCCO^\bullet), вероятнее всего, образуется в результате радиационно-индуцированного дегидрирования кетена [66] (реакция 4.3).



Отсутствие выраженного ускорения в накоплении HCCO^\bullet может свидетельствовать об образовании этого радикала «в один шаг» через молекулу H_2CCO в возбуждённом состоянии, которая не стабилизируется в матрице (по аналогии с процессами, наблюдаемыми в случае радиационно-индуцированных превращений метанола [13] и этана). Насыщение HCCO^\bullet , наблюдаемое при больших конверсиях исходного комплекса, можно объяснить последующим дегидрированием данного соединения до CCO .

Ещё одним первичным «синтетическим» продуктом является виниловый спирт (CH_2CHOH). Следует отметить, что в экспериментах по изучению фотохимии и

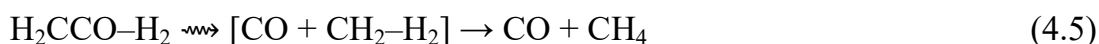
радиационной химии низкотемпературных льдов C_2H_2/H_2O в качестве возможного пути синтеза CH_2CHOH предлагалась реакция рекомбинации радикальной пары $C_2H_3^{\cdot}$ и OH^{\cdot} , которая возникает при переносе водорода с молекулы H_2O на молекулу C_2H_2 [64]. Однако виниловый спирт наблюдается только в облучённых образцах $C_2H_2/H_2O/Ar$, что указывает на потенциально высокий вклад ионных каналов в образование данного соединения. Необходимо отметить, что атомы аргона имеет наибольшую ЭИ среди используемых в данной работе благородных газов, а также то, что передача положительного заряда от матрицы на изолированные частицы является сильно экзотермическим процессом и крайне эффективна [8]. В связи с этим можно предположить, что виниловый спирт образуется следующим путём: передача положительного заряда от матрицы аргона на комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$ приводит к образованию возбуждённого катион-радикала этого комплекса, который затем быстро перегруппировывается в катион-радикал винилового спирта ($CH_2CHOH^{+\cdot}$). Далее $CH_2CHOH^{+\cdot}$ рекомбинирует с электроном, в результате чего получается виниловый спирт (реакция 4.4).



Интересно отметить, что ни в одной из облучённых систем $C_2H_2/H_2O/Ng$ не удалось обнаружить ацетальдегид (CH_3CHO), который является термодинамически более устойчивым таутомером по отношению к виниловому спирту. При этом в смешанных льдах C_2H_2/H_2O после фотолиза (радиолиза) был обнаружен как виниловый спирт, так и ацетальдегид [61–66]. То, что ацетальдегид не наблюдается в матрицах $C_2H_2/H_2O/Ng$ после радиолиза, позволяет полагать, что данное соединение либо не образуется, либо не стабилизируется в этих условиях. Если рассматривать первый вариант, то это наталкивает на мысль о том, что катион-радикал комплекса $(C_2H_2 \cdots H_2O)^{+\cdot}$ должен релаксировать преимущественно в катион-радикал винилового спирта, а не в катион-радикал ацетальдегида. Действительно, если обратить внимание на молекулярную структуру, то можно заметить, что перестройка катион-радикала комплекса в $CH_3CHO^{+\cdot}$ должна являться более сложным процессом (включать большее число стадий), чем перегруппировка в $CH_2CHOH^{+\cdot}$. Данный гипотетический механизм может являться ярким свидетельством селективности радиационно-химических превращений, протекающих в исследуемой системе. С другой стороны, вероятно, что ацетальдегид при радиолизе $C_2H_2/H_2O/Ng$ матриц может получаться в возбуждённом

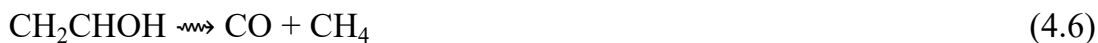
состоянии и сразу фрагментировать без стабилизации в матрице. Распад CH_3CHO^* , как показывают эксперименты по фотолизу CH_3CHO в инертных матрицах [121], может давать CO и CH_4 , H_2CCO и водород или исходный комплекс. Все эти соединения зарегистрированы в облучённых образцах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$. Тем не менее, на основе полученных данных сложно сделать однозначный вывод о вкладе ацетальдегида в радиационно-химические превращения в рассматриваемой системе.

CH_4 и CO накапливаются с ускорением, что указывает на высокий вклад вторичных каналов в их образование. Вероятным путём образования CH_4 и CO является распад кетена в молекулярной паре $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ на метилен (CH_2) и CO с последующей реакцией метилена с водородом (реакция 4.5). Следует отметить, что метан является одним из ключевых продуктов газофазного фотолиза H_2CCO в присутствии водорода [169]. Схожим путём в системах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ при облучении должен получаться диазометан (CH_2N_2), сигналы которого найдены в облучённых образцах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ (2095.4 см^{-1} в Ar ; в Kr и Xe к CH_2N_2 предварительно отнесены полосы поглощения с максимума при 2090.0 и 2086.5 см^{-1} , соответственно) [170].

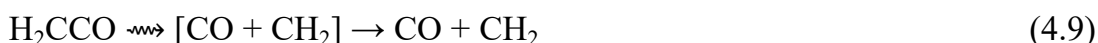


Следует отметить, что превращение $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ в CH_4 и CO , по всей видимости, является довольно эффективным процессом. При больших дозах выход CH_4 в несколько раз преобладает над выходом HCCO^* , что говорит о преобладании реакции с разрывом межуглеродной связи (реакция 4.5) над дегидрированием (реакция 4.3). Это наблюдение согласуется с экспериментами по фотолизу кетена в газовой фазе, в которых отношение каналов распада кетена $(\text{CH}_2+\text{H}_2)/(\text{HCCO}^*+\text{H})$ находится в диапазоне от 10:1 [89] до 3:1 [90] для излучения с $\lambda = 193 \text{ нм}$ и примерно равно 50:1 для излучения с $\lambda = 157.6 \text{ нм}$ [91].

Ещё одним вторичным каналом радиационно-индуцированного образования CH_4 и CO в исследуемых образцах может являться распад винилового спирта (реакция 4.6). В связи с этим следует отметить, что фотолиз его таутомера (ацетальдегида) в инертных низкотемпературных матрицах приводит к образованию данных соединений со сравнительно высоким выходом [121; 120]. Учитывая это, можно предположить, что CH_3CHO^* , если он образуется в исследуемых матрицах, может являться важным источником CH_4 и CO . Кроме того, и CH_3CHO , и CH_2CHOH могут разлагаться на H_2CCO и H_2 (реакция 4.7) [64–66; 68; 114], восстанавливая, таким образом, молекулярные пары $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, которые расходуются в процессе радиолитического распада.



Реакции 4.3 и 4.5, по всей видимости, ответственны за убыль $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, а реакции 4.6 и 4.7 – за убыль CH_2CHOH , которые наблюдаются при больших конверсиях исходного комплекса. Значимое преобладание CO над CH_4 , наблюдаемое в эксперименте (см. рисунок 4.6) может быть обусловлено радиационно-индуцированным разложением метана (при этом изолированные молекулы CO имеют крайне высокую радиационную стойкость [171]). Следует заметить, что следовые количества метильных радикалов (CH_3^\cdot), которые, вероятнее всего, образуются в результате радиационно-индуцированного разложения метана, наблюдаются в исследуемых образцах при больших дозах облучения. Ещё одна возможная причина отсутствия баланса CH_4 и CO – это каналы, которые дополнительно приводят к образованию CO , но не дают CH_4 . Наиболее вероятным из них является распад изолированных молекул H_2CCO на CH_2 и CO . Образующаяся пара с высокой вероятностью может остаться в одной и той же матричной клетке и вновь образовать кетен, что может объяснить кажущуюся высокую радиационную стойкость H_2CCO (и $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$) в условиях эксперимента (реакция 4.8). Однако один из продуктов может покинуть матричную клетку, что сделает невозможным последующую рекомбинацию метилена и CO (реакция 4.9). В данной работе не обнаружено полос поглощения в ИК-спектре, которые можно отнести к метилена. Однако необходимо отметить, что надёжные данные о характеристиках ИК-спектров этого карбена в условиях матричной изоляции отсутствуют в известной нам литературе, что можно связать с низкой интенсивностью его полос поглощения [172]. Дополнительно можно отметить, что радиолиз примесного CO_2 также может давать молекулы CO [153], однако, как следует из эксперимента с системой $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, вклад этого процесса сравнительно невелик.



Таким образом, можно заключить, что образование C_1 продуктов (CO и CH_4), по всей видимости, является «конечной точкой» радиационно-индуцированной эволюции комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ в условиях матричной изоляции. В общих чертах процесс радиационно-индуцированной эволюции этого комплекса можно описать как «окислительное-восстановительное диспропорционирование» ацетилена, в конечном

итоге формально приводящее к разрыву достаточно прочной $C\equiv C$ связи. Совсем иная картина наблюдается для комплекса $C_2H_2\cdots CO$, радиационная химия которого рассмотрена в следующем разделе.

4.2 Комплекс $C_2H_2\cdots CO$

4.2.1 Спектроскопия комплекса

В ИК-спектрах необлучённых образцов $C_2H_2/CO/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe; 1:3:1000$) наблюдаются интенсивные полосы поглощения изолированных молекул C_2H_2 и CO (также в образцах обнаружены слабые сигналы ^{13}CO , природная распространённость изотопа ^{13}C составляет около 1%). Дополнительно зарегистрированы полосы поглощения мультимеров ацетилена $(C_2H_2)_n$, молекул H_2O и CO_2 (ИК-активные атмосферные примеси), а также комплексов $C_2H_2\cdots H_2O$ (см. пункт 4.1.1) и $H_2O\cdots CO$ [79; 81–83; 153; 154; 164]. Наряду с этим, в ИК-спектрах исследуемых образцов зафиксированы новые полосы поглощения (см. рисунок 4.7), которые расположены в области характеристичных колебаний молекул C_2H_2 и CO и имеют характерный сдвиг по отношению к полосам поглощения соответствующих изолированных молекул (см. таблицу 4.3). Эти полосы отнесены к комплексу $C_2H_2\cdots CO$ на основании соображений, представленных ниже.

Необходимо отметить, что комплекс $C_2H_2\cdots CO$ ранее получали в сверхзвуковой молекулярной струе и охарактеризовали с помощью микроволновой спектроскопии [173–175], ИК-спектроскопии в области антисимметричных валентных колебаний $C-H$ (C_2H_2) [176–179] и валентных колебаний CO [180–183]. Экспериментальные данные свидетельствуют о линейной структуре $HCCN\cdots CO$ в газовой фазе, что подтверждается квантово-химическими расчётами [184–187]. Анализируя результаты этой работы, можно отметить, что, как следует из таблицы 4.3, новые полосы поглощения имеют характерный «красный сдвиг» (от -10.6 до -11.5 cm^{-1} в зависимости от матрицы) и «голубой сдвиг» (от $+4.9$ до $+10.2$ cm^{-1}) относительно полос поглощения соответствующих изолированных молекул для колебательных мод антисимметричных валентных колебаний $C-H$ (C_2H_2) и валентных колебаний CO , соответственно. Эти данные находятся в хорошем согласии с литературными данными (-9 и $+6$ cm^{-1} , соответственно), ранее обнаруженными для комплекса $C_2H_2\cdots CO$ в газовой фазе [176; 180]. Для антисимметричных деформационных колебаний ацетилена обнаружен

«голубой сдвиг» от +6.4 до +14.0 см^{-1} в зависимости от матрицы. Кроме того, в Ar и Kr для деформационных колебаний ацетилена в комплексе зарегистрированы две полосы поглощения, что, предположительно, указывает на стабилизацию этого комплекса в двух разных «матричных сайтах». Следует отметить, что расщепление полосы поглощения также наблюдается в случае антисимметричных деформационных колебаний C_2H_2 в комплексе $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ (см. пункт 4.1.1) и связанного в димер (C_2H_2)₂ [79; 81–83] и, по-видимому, является довольно распространённой ситуацией для антисимметричных деформационных колебаний C_2H_2 , связанного в комплекс.

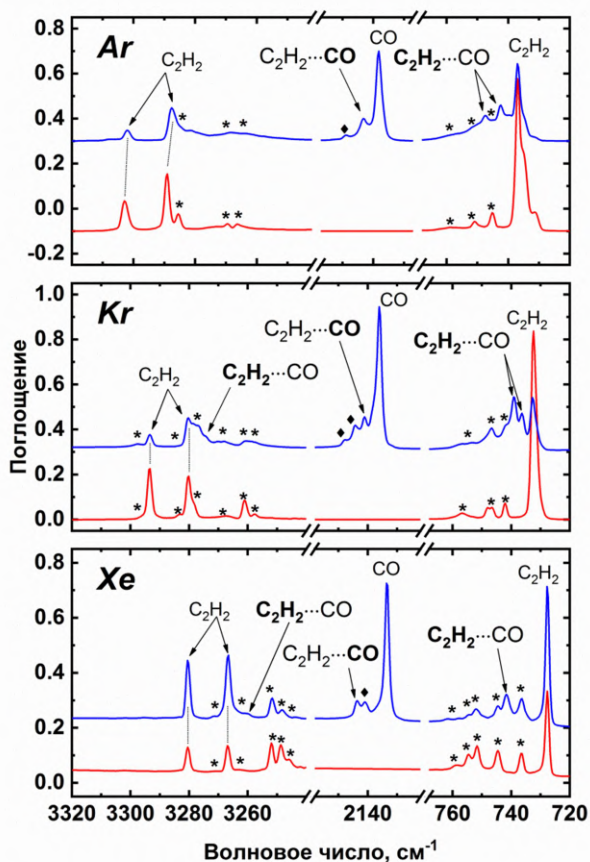


Рисунок 4.7. Фрагменты ИК-спектров необлучённых матриц $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$ и Xe ; 1:3:1000, верхний спектр) и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ng}$ (1:1000, нижний спектр). Полосы поглощения димеров ацетилена обозначены звёздочками. Ромбами обозначены полосы поглощения комплекса $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}$.

Эксперименты с образцами $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ показывают, что сдвиги полос поглощения в ИК-спектрах для $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ близки к тем, которые наблюдаются для $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ (см. таблицу 4.3). Таким образом, результаты экспериментов с изотопозамещением подтверждают отнесение полос поглощения к комплексу $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$.

Таблица 4.3. Положения максимумов полос поглощения C_2H_2 , CO и комплекса $C_2H_2 \cdots CO$, а также величины соответствующих «комплексно-индуцированных сдвигов» (cm^{-1}) в матрицах Ar, Kr и Xe. Курсивом отмечены полосы поглощения, возникающие за счёт эффекта «расщепления положения». Невозмущённые положения полосы ν_3^0 (C–H а-вал.) ацетилена и рассчитанный от данного положения «комплексно-индуцированный сдвиг» приведены в круглых скобках.

$^{12}C_2H_2$									$^{13}C_2H_2$		
Ar			Kr			Xe			Ar		
Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг
C_2H_2											
3302.0 ^a			3293.1 ^a			3280.1 ^a					
3287.6 ^a			3280.0 ^a			3266.4 ^a					
(3292.3)	3281.5	(-10.8)	(3287.2)	3276.6	(-10.6)	(3272.7)	3261.2	(-11.5)	3284.7	3274.4	-10.3
736.9	747.2	+10.5	732.6	739.0	+6.4	727.6	741.6	+14.0	735.0	745.5	+10.5
	742.5	+5.6		736.3	+3.7					740.6	+5.6
734.8 <i>пл.</i>									732.9 <i>пл.</i>		
731.3									729.3		
CO											
2138.2	2143.1	+4.9	2135.8	2140.9	+4.9	2133.2	2143.4	+10.2	2138.2	2143.1	+4.9

^a Ферми-резонанс с комбинационной модой $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$. пл. – плечо полосы.

Для дополнительной верификации отнесения новых полос поглощения к комплексу $C_2H_2 \cdots CO$ были проведены квантово-химические расчёты на уровне CCSD(T)/L3a_3 (см. таблицы В1 и В2 Приложения В). «Комплексно-индуцированные сдвиги», рассчитанные на уровне CCSD(T)/L3a_3 для линейного комплекса $HCCN \cdots CO$ (см. таблицу В3 Приложения В), составляют -9.8 (-9.9), $+18.5$ ($+18.4$) и $+8.6$ ($+8.6$) cm^{-1} , для комплекса $^{12}C_2H_2 \cdots ^{12}CO$ ($^{13}C_2H_2 \cdots ^{12}CO$) в случае антисимметричных валентных, деформационных колебаний ацетилена и валентных колебаний окиси углерода, соответственно. Рассчитанные величины, как можно заметить, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (см. таблицу 4.3). Это является ещё одним свидетельством того, что, вероятнее всего, комплекс $C_2H_2 \cdots CO$ в исследуемых матрицах твёрдых благородных газов принимает линейную структуру, связь в которой образуется между водородом ацетилена и углеродом CO ($HCCN \cdots CO$).

В заключение можно отметить, что обе компоненты дублета, возникающего из-за Ферми-резонанса, для изолированных молекул $^{12}C_2H_2$ в образцах $^{12}C_2H_2/CO/Ng$ (1:1:1000) претерпевают небольшой «красный сдвиг» по сравнению с их положениями в соответствующих $^{12}C_2H_2/Ng$ (1:1000) матрицах. Величина сдвига составляет примерно -0.3 (-0.7), -0.1 (-0.1) и -0.2 (-0.3) cm^{-1} для высокочастотной (низкочастотной) компонент Ферми-резонанса в Ar, Kr и Xe, соответственно. Более того, величина сдвига растёт с увеличением концентрации CO . Для образцов $^{12}C_2H_2/CO/Ng$ (1:3:1000) сдвиг составляет примерно -0.8 (-1.3), -0.2 (-0.2) и -0.3 (-0.4) cm^{-1} для высокочастотной (низкочастотной) компонент Ферми-резонанса в Ar, Kr и Xe, соответственно. В случае $^{13}C_2H_2$ также наблюдается небольшой сдвиг, но величина сдвига меньше и, по-видимому, не зависит от концентрации CO (примерно -0.3 cm^{-1} как для образца 1:1:1000, так и для образца 1:3:1000), что, вероятнее всего, обусловлено отсутствием резонанса Ферми. Кроме того, ни для одной из других наблюдавшихся полос поглощения изолированных молекул ацетилена подобный сдвиг в матрицах $C_2H_2/CO/Ng$ замечен не был. Необходимо отметить, что эффект сдвига полос поглощения ацетилена отмечен ранее [188] для $^{12}C_2H_2$ в смешанных матрицах Ar/N₂ даже при низкой концентрации азота (в образцах $C_2H_2/N_2/Ar$ 1:1:1000). При этом величина и направление сдвига, а также его зависимость от концентрации допирующего компонента («красный сдвиг» увеличивается с ростом концентрации азота в системе) близки к тем, которые наблюдаются в данной работе. Более того, добавление азота меньше влияет на полосу

антисимметричного деформационного колебания C–H (не вступает в Ферми-резонанс с другими модами колебаний), чем на полосу антисимметричного валентного колебания ацетилен.

Ранее утверждалось, что замена части окружающих молекулу ацетилен атомов Ar на молекулы N₂ приводит к возмущению электронной структуры ацетилен, что влияет на положение полос в ИК-спектре [188]. Можно предположить, что это объяснение применимо и для систем C₂H₂/CO/Ng, поскольку основные свойства молекул N₂ и CO (размер, электронная структура, поляризуемость) близки.

4.2.2 Радиолиз образцов C₂H₂/CO/Ng

Облучение образцов C₂H₂/CO/Ng рентгеновским излучением приводит к разложению молекул C₂H₂ и комплекса C₂H₂⋯CO и образованию новых соединений. Изолированные в матрице молекулы CO не дают наблюдаемых продуктов радиолиза и обладают крайне высокой радиационной стойкостью [171]. Однако «горячие» атомы водорода, которые образуются при радиолизе молекул C₂H₂ (см. раздел 3.1) и комплекса C₂H₂⋯CO, могут реагировать с молекулами CO с образованием радикалов HCO[•]. Необходимо подчеркнуть, что сигналы HCO[•] радикала (2482.6, 1863.2, 1085.7 см⁻¹ в Ar; 2466.8, 1860.3, 1081.2 см⁻¹ в Kr; 2442.7, 1856.4, 1076.4 см⁻¹ в Xe [189]) наблюдались в облучённых образцах C₂H₂/CO/Ng.

Как было сказано ранее (см. раздел 3.1), изолированные молекулы ацетилен в результате радиолиза претерпевают последовательное дегидрирование. Исходя из этого, можно предположить, что в результате радиолиза комплекса C₂H₂⋯CO может получиться комплекс C₂H[•]⋯CO. Идентификация этого комплекса возможна по характеристическим вибранным полосам поглощения, положения максимумов которых сдвинуты относительно полос поглощения изолированных радикалов C₂H[•] (сравнительное исследование вибранный спектра мономерного C₂H[•] радикала и C₂H[•] радикала в комплексе представлено в работе [168]). Сравнение области ИК-спектра, в которой наблюдаются вибранные полосы поглощения C₂H[•] радикала, для облучённых образцов C₂H₂/CO/Ng и C₂H₂/Ng представлено на рисунке 4.8. Из рисунка 4.8 можно заметить, что в случае Xe вибранные полосы поглощения C₂H[•] радикала слишком широкие, чтобы их можно было проанализировать. В образцах C₂H₂/CO/Kr и C₂H₂/Kr наблюдается схожий набор вибранных полос поглощения C₂H[•] радикала, который не даёт никаких свидетельств в пользу образования комплекса C₂H[•]⋯CO. В матрице Ar

вибронные полосы поглощения C_2H^{\bullet} радикала, по-видимому, имеют дополнительные сателлиты, однако сравнительно малая интенсивность вибронных полос поглощения C_2H^{\bullet} радикала не позволяет сделать их надёжное отнесение. Также необходимо подчеркнуть, что интенсивность сигнала C_2H^{\bullet} радикала в облучённых образцах $C_2H_2/CO/Ar$ заметно меньше, чем в образцах C_2H_2/Ar при сопоставимом количестве расходовывавшегося ацетилена. Вместе с этим в аргоновой матрице были обнаружены полосы поглощения аниона C_2H^- [145], причём более интенсивные полосы поглощения этой частицы наблюдались в образцах, допированных CO. В Kr и Xe матрицах не обнаружено полос поглощения C_2H^- (в литературе также нет указаний на его образование в этих матрицах). В ИК-спектрах облучённых образцов также были зарегистрированы сравнительно малоинтенсивные полосы поглощения продуктов радиолитиза $(C_2H_2)_2$ (см. раздел 3.1), $C_2H_2 \cdots H_2O$ (см. пункт 4.1.2) и $H_2O \cdots CO$ [190], а также полосы поглощения Ng_2H^+ [144].

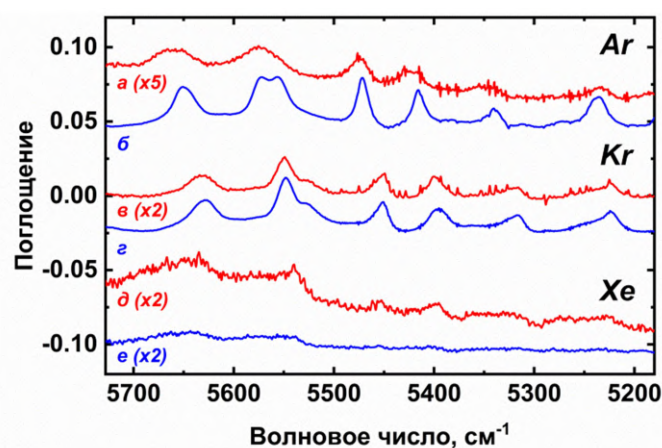


Рисунок 4.8. Фрагменты разностных ИК-спектров облучённых образцов $C_2H_2/CO/Ng$ 1:3:1000 ($Ng = Ar$ (а), Kr (в) и Xe (д)) и C_2H_2/Ng 1:1000 ($Ng = Ar$ (б), Kr (г) и Xe (е)), иллюстрирующие вибронные полосы поглощения C_2H^{\bullet} радикала. Коэффициенты масштабирования спектров указаны в скобках.

В дополнение к соединениям, перечисленным выше, в ИК-спектрах облучённых тройных систем $^{12}C_2H_2/CO/Ng$ обнаружены полосы поглощения, которые относятся к продуктам радиолитиза комплекса $^{12}C_2H_2 \cdots CO$ (см. рисунок 4.9). Эти полосы поглощения отнесены к C_3O (также обнаружены слабые полосы поглощения его изотопомеров из-за природного содержания изотопа ^{13}C), HC_3O^{\bullet} (слабые сигналы во всех исследуемых матрицах), пропиноля ($HCCCHO$), пропадиенона (H_2CCCO) и циклопропенона (ц-

$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$). Дополнительные эксперименты с образцами $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ подтверждают указанное отнесение. В ИК-спектрах облучённых образцов $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ зарегистрированы полосы поглощения $^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ (дополнительно наблюдались слабые полосы изотопомеров, содержащих ^{12}C в ацетиленовой части, вследствие примеси ^{12}C в $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$), а также $\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CHO}$, $\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$, $\text{ц-Н}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ и слабый сигнал $\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}^\bullet$ (см. рисунок 4.9). Максимумы наблюдаемых полос представлены в таблице 4.4.

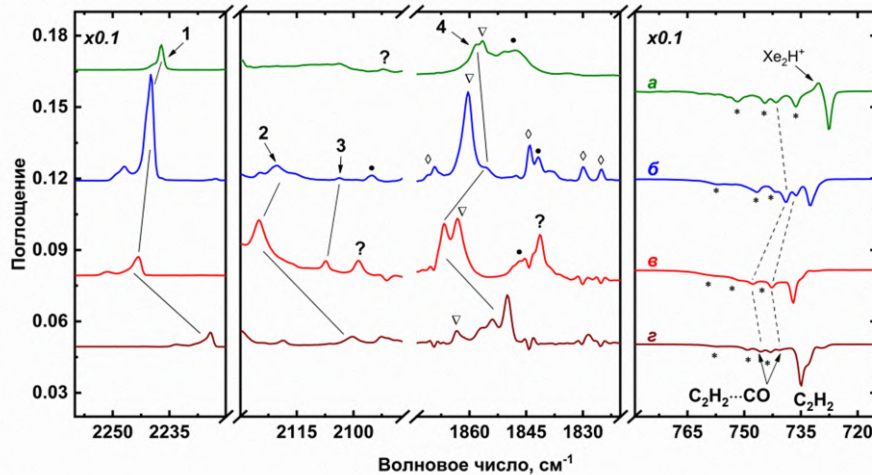


Рисунок 4.9. Фрагменты разностные ИК-спектров, иллюстрирующие эффект действия рентгеновского излучения на образец $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Xe}$ (а), $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Kr}$ (б), $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (в) и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Xe}$ (г). Каждый спектр представляет образец, облучённый до максимальной дозы в данном эксперименте. Цифрами обозначены: C_3O (1), H_2CCCO (2), HCCCHO (3) и $\text{ц-Н}_2\text{C}_3\text{O}$ (4). Полосы поглощения димеров ацетилена, радикалов HCO^\bullet и $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ обозначены звёздочками, треугольником и точкой, соответственно. Сигналы атмосферной воды отмечены ромбами. Спектры в левой и правой частях рисунка умножены на 0.1.

Отнесение полос поглощения C_3O и его изотопомеров в Ar и Xe было произведено на основании ранее опубликованных спектроскопических данных для этих матриц [79; 191; 192], а в Kr – на основе сравнения данных с матрицами Ar и Xe . Следует отметить, что высокочастотные компоненты полос поглощений, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$, а также антисимметричным валентным и деформационным колебаниям CCCO в молекуле C_3O , могут относиться к захваченной в одной матричной клетке паре $\text{C}_3\text{O}-\text{H}_2$ (аналогично случаю $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, см. пункт 4.1.2). Сигнал $^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ не был обнаружен в облучённых матрицах $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ вследствие

низкой интенсивности и перекрытия с полосой циклопропенона. Слабая полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям C=O в $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$, перекрывается с более интенсивной полосой поглощения $^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ изотопомера.

Таблица 4.4. Максимумы полос поглощения основных продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ (cm^{-1}). Предположительные отнесения выделены курсивом.

Молекула	Отнесение	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$			$^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$
		Ar	Kr	Xe	Ar
$\text{C}_3\text{O}^{\text{a}}$ [79; 191; 192]	$\nu_1 + \nu_3$	3174.8	3169.5	3165.7	<i>3135.6</i>
	ν_1 (C=O вал.)	2251.4	2249.1 пл.	2239.7 пл.	2232.2
		2247.0 пл.	2246.9	2237.2	2226.2 пл.
		2243.3	2239.9		2224.1
		б	2240.0	2237.0	2234.8
	в	2225.7	2222.7	2220.7	2225.7
	г	2194.4	2190.7	2187.9	
	д				2173.6
ν_2 (CCCO а-вал.)	1907.8	1905.8	1904.5	–	
ν_3 (CCCO деф.)	579.4	577.0	573.7	575.6	
$\text{HC}_3\text{O}^{\bullet}$ [193]	ν_1 (CCCO а-вал.)	2308.0	<i>2304.6</i>	<i>2299.3</i>	2297.3
HCCCHO [194]	ν_3 (C≡C вал.)	2107.3	2103.9	–	2035.0
	ν_4 (C=O вал.)	1688.1	–		<i>1686.9</i>
	ν_6 (C–C вал.)	940.0	937.2		929.9
H_2CCCO [195–197]	ν_2 (C=O вал.)	2125.0	2120.8	–	2100.5
ц- $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ [198]	ν_2 (C=O вал.)	<i>1875.2</i>	<i>1856.2</i>	<i>1858.0</i>	<i>1856.5</i>
		<i>1872.4</i>			<i>1854.0</i>
		1866.6			1850.1
	ν_2 (C–C вал.)	1135.6			1113.6
		ν_2 (C–C веерн. в плоск.)	829.4		

^a Основной набор полос поглощения представлен для $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CO}$ ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$) и для $^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ ($^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$); б $^{13}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CO}$; в $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$; г $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{CO}$; д $^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{CO}$. пл. – плечо полосы; плоск. – плоскость.

Полосы поглощения HCCCHO в Ar отнесены на основании литературных данных [194]. В Kr полоса поглощения C=O валентных колебаний HCCCHO отнесена с учётом разумного «матричного сдвига» (отметим, что сигнал HCCCHO в Kr намного слабее, чем в Ar, так что идентификация пропиная в Kr не вполне надёжна). Полоса поглощения 2125.0 cm^{-1} в Ar (2120.8 cm^{-1} в Kr) отнесена к H_2CCCO на основании сравнения с данными, полученными в газовой фазе (2127.1 cm^{-1}) [197] и в аргоновой матрице (2125 cm^{-1}) [195]. Следует отметить, что в работе [195] сообщалось об

идентификации 14 полос поглощений пропадиенона в ИК-спектре, однако без отнесения этих сигналов к конкретным модам колебаний H_2CCCO . При этом, как следует из работы [195], полосы поглощения с максимумами при 2177 и 2125 см^{-1} являются самыми интенсивными (отношение интенсивностей примерно 1:5). Однако, согласно квантово-химическим расчётам [196], полоса 2177 см^{-1} не является фундаментальной модой колебаний пропадиенона. Более того, лактокетен, который тоже является продуктом пиролиза диазотетроновой кислоты (этим способом получали H_2CCCO в аргоновой матрице), имеет полосу поглощения в Ar с максимумом при 2176 см^{-1} [195]. В связи с этим можно заключить, что, вероятнее всего, полоса поглощения с максимумом при 2177 см^{-1} отнесена к H_2CCCO ошибочно. В этой работе полоса поглощения с максимумом при 2177 см^{-1} не зарегистрирована, однако пропадиенон идентифицирован по наиболее интенсивной полосе поглощения, которая соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ данной молекулы. При этом все остальные полосы поглощения H_2CCCO имеют намного меньшую интенсивность, чем указанная выше полоса поглощения, поэтому, вероятнее всего, они не наблюдаются в эксперименте. Принимая во внимание сдвиг валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ молекулы пропадиенона, возникающий в системе $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ из-за изотопного замещения, можно выделить два кандидата на отнесение данной моды колебаний в $\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$: полосы с максимумами при 2118.6 и 2100.5 см^{-1} . Сравнение дозовых кривых накопления сигналов с максимумами при 2118.6 и 2100.5 см^{-1} с кривой накопления для полосы поглощения с максимумом при 2125.0 см^{-1} в системе $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ показывает, что для сигнала с максимумом при 2100.5 см^{-1} эти кривые согласуются намного лучше. Это позволяет предположительно отнести указанную полосу поглощения к $\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}$ в матрице аргона. Полосы поглощения циклопропенона идентифицированы по ранее опубликованным результатам ИК-спектроскопии этого соединения в газовой (1883 см^{-1}) и твёрдой фазах (1856 , 1180 и 871 см^{-1}) [198]. Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ циклопропенона в Ar матрице демонстрируют сложную структуру, вероятно, из-за эффекта «расщепления положения». Сигналы $\text{HC}_3\text{O}^{\bullet}$ отнесены согласно ранее опубликованным данным в аргоновой матрице [193].

Для анализа матричного эффекта на протекающие радиационно-химические превращения необходимо сравнить выходы основных продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$ в различных матрицах. По грубой оценке, в Ar, Kr и Xe при максимальной

поглощённой дозе достигается примерно сопоставимая конверсия исследуемого комплекса (примерно 40, 40 и 50 %, соответственно). Как можно увидеть на рисунке 4.9, сигналы C_3O в Ar и Xe примерно сопоставимы, в то время как в Kr наблюдается намного более интенсивная полоса поглощения C_3O . Количество НСССНО и $H_2СССО$ сильно снижается при переходе от Ar к Kr, в то время как в Xe не были зарегистрированы сигналы данных соединений. Это может указывать на высокий вклад ионных каналов в их образование, поскольку такие процессы, как правило, наиболее эффективно протекают в Ar [8]. Для $\text{ц-}H_2C_3O$ наблюдается немонотонная матричная зависимость ($Kr < Xe < Ar$). Более высокий выход циклопропенона в Ar также может указывать на значимый вклад ионных каналов в образование данного соединения. С другой стороны, ранее показано [71–74], что циклопропенон может получаться в результате реакции $C_2H_2 (T_n)$ с CO, или наоборот, CO (T_n) с C_2H_2 . Вклад триплетных каналов может объяснить наблюдаемый более высокий выход $\text{ц-}H_2C_3O$ в Xe, поскольку триплетные возбуждённые состояния более эффективно заселяются в Xe (см. пункт 1.1.2). Сигналы HC_3O^\bullet радикала во всех матрицах являются очень слабыми (наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются в Ar). Необходимо отметить, что рассчитанный коэффициент молярного поглощения для антисимметричных валентных колебаний $СССО$ в HC_3O^\bullet довольно высок ($1846 \text{ км моль}^{-1}$, CISD/6-311G* [199]). Это позволяет сделать вывод о том, что данный радикал образуется с небольшим выходом при радиационно-химических превращениях комплекса.

Кинетические зависимости накопления основных продуктов радиолиза $C_2H_2 \cdots CO$ в Ar, Kr и Xe представлены на рисунках 4.10–4.12. Профили накопления C_3O в исследуемых матрицах демонстрируют выраженную задержку в образовании этих частиц при малых конверсиях исходного комплекса, как и профиль накопления HC_3O^\bullet в Ar (в других матрицах полоса поглощения HC_3O^\bullet радикала слишком малоинтенсивна), а также $\text{ц-}H_2C_3O$ в Kr. Это указывает на высокий вклад вторичных процессов в образование данных соединений. Накопление H_2C_3O изомеров в аргоне замедляется (НСССНО и $\text{ц-}H_2C_3O$) или выходит на максимум ($H_2СССО$) при степени конверсии исходного комплекса примерно в 35 %. В криптоновой матрице насыщение профилей накопления НСССНО и $H_2СССО$ наблюдается при ещё более низкой конверсии комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ (примерно 20 %). Вероятнее всего, это обусловлено более высокой

эффективностью разложения $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомеров в матрице криптона. В Хе накопление $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}$ начинает замедляться при степени конверсии исходного комплекса около 50 %.

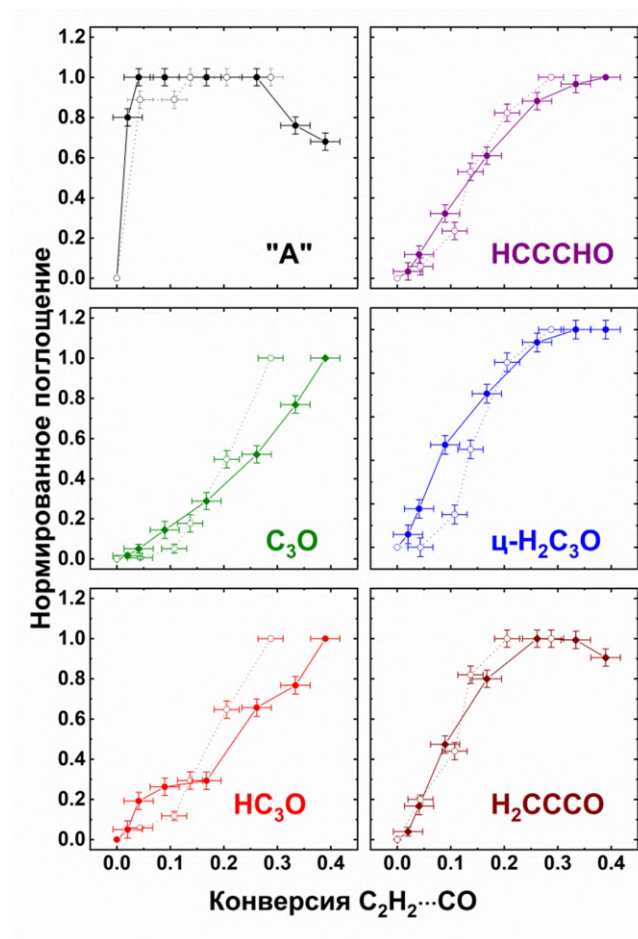


Рисунок 4.10. Кинетические профили накопления основных продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ в матрице Ar. Непрерывная линия и закрашенные символы соответствует системе $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$, а пунктирная линия и незакрашенные символы – системе $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$. Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при 2265.6 и 2263.7 cm^{-1} в матрицах $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$, соответственно (подробнее см. раздел 4.3), обозначена как «А». Нормирование проводилось на максимальную интенсивность, достигнутую указанной полосой поглощения в эксперименте, ввиду отсутствия данных о коэффициентах молярного поглощения для используемых полос.

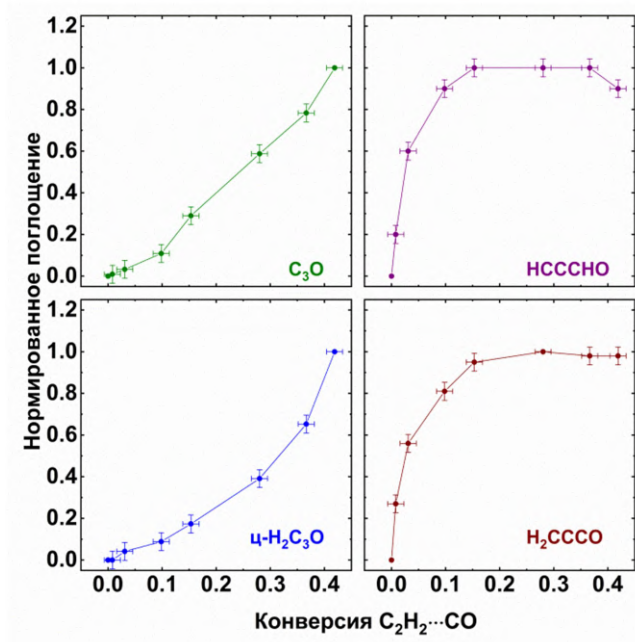


Рисунок 4.11. Кинетические профили накопления основных продуктов радиолитического распада комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ в матрице Kr. Нормирование проводилось на максимальную интенсивность, достигнутую указанной полосой поглощения в эксперименте, ввиду отсутствия данных о коэффициентах молярного поглощения для используемых полос.

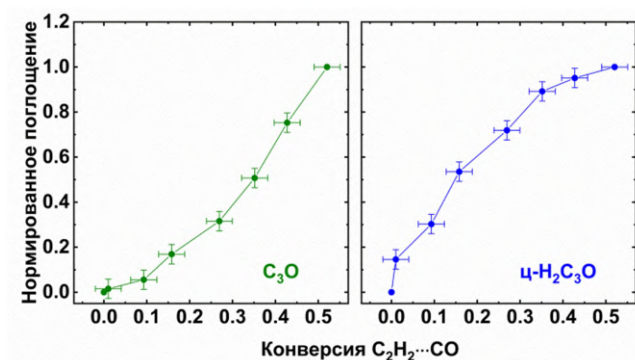


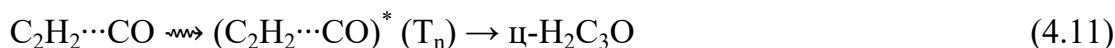
Рисунок 4.12. Кинетические профили накопления основных продуктов радиолитического распада комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ в матрице Xe. Нормирование проводилось на максимальную интенсивность, достигнутую указанной полосой поглощения в эксперименте, ввиду отсутствия данных о коэффициентах молярного поглощения для используемых полос.

4.2.3 Механизм радиационно-химических превращений

в системе $C_2H_2/CO/Ng$

Линейное накопление H_2C_3O изомеров в исследуемых матрицах при небольших дозах облучения, по-видимому, означает, что данные соединения могут получаться в системе $C_2H_2/CO/Ng$ при радиолитическом расходе «в один шаг». Для образования HCCCHO из

комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ «в один шаг» можно предложить следующий механизм: диссоциация возбуждённых молекул ацетилена с образованием радикальных пар $C_2H \cdots HCO \cdot$, за которой следует их рекомбинация в клетке (реакция 4.10). Циклопропенон, как было сказано ранее [71–74], может получаться как в результате реакции триплетно-возбуждённых молекул ацетилена с CO, так и в результате реакции триплетно-возбуждённых молекул CO с C_2H_2 (реакция 4.11). Можно предположить, что H_2CCCO может быть получен из комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ следующим образом: радиационно-индуцированная перегруппировка ацетилена в H_2CC и последующая рекомбинация пар $H_2CC \cdots CO$ (реакция 4.12). Формальная схема этих реакций приведена ниже.



Следует отметить, что установление детального механизма протекающих процессов, который может включать как нейтральные, так и ионные каналы, требует дополнительных исследований. Обсуждение вклада ионных каналов, структуры и свойств катионных интермедиатов представлено в разделе 4.3.

Насыщение, наблюдаемое для профилей накопления H_2C_3O при больших поглощённых дозах, может быть обусловлено их превращением в исходный комплекс или дегидрированием до C_3O и/или $HC_3O \cdot$. Необходимо подчеркнуть, что в облучённых образцах не было обнаружено следов более глубокой деградации (фрагментации C_3O), а именно образования молекул C_3 или C_2O [77].

Как отмечено ранее, профиль накопления C_3O характеризуется ускорением его образования с ростом конверсии исходного комплекса во всех матрицах (как и для $HC_3O \cdot$ в Ar и $\text{ц-}H_2C_3O$ в Kr), что подразумевает наличие интермедиатов на пути превращения исходного комплекса в данные соединения. В Xe $\text{ц-}H_2C_3O$ под действием рентгеновского излучения может превращаться в C_3O , как можно заключить из анализа дозовых кривых для данных молекул. В случае криптона, $HCCCHO$ или H_2CCCO вероятно могут превращаться в C_3O путём радиационно-индуцированного дегидрирования или претерпевать изомеризацию в $\text{ц-}H_2C_3O$. Отметим, что эффективность образования $\text{ц-}H_2C_3O$ из исходного комплекса в Kr наименьшая среди всех исследуемых матриц, что может указывать на низкую эффективность его прямого

образования. В других исследуемых матрицах эффективность образования циклопропенона может быть выше за счёт вклада ионных каналов (Ar) или превращений через триплетные возбуждённые состояния (Xe). Следовательно, непрямое образование $\eta\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ (вероятнее всего, за счёт изомеризации HCSSHO или H_2CCSO) может вносить значимый вклад в образование этого $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомера в Kr (в отличие от Ar и Xe), что и обуславливает выраженную задержку в образовании циклопропенона в Kr (в отличие от Ar и Xe).

Вместе с этим, насыщение, наблюдаемое для накопления $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомеров в матрице аргона, происходит при довольно больших конверсиях исходного комплекса, что ставит под вопрос роль данных соединений в образовании молекул C_3O и $\text{HC}_3\text{O}^\bullet$. Однако, необходимо отметить, что в облучённом образце $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ найдена полоса поглощения с максимумом при 2265.6 см^{-1} , которая, как следует из кинетических профилей, принадлежит неизвестному интермедиату. Кривые накопления этого интермедиата (см. рисунок 4.10, неизвестный интермедиат обозначен как «А»; также см. рисунок 4.13, на котором проиллюстрировано поведение полос поглощения продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ в ИК-спектре в зависимости от поглощённой дозы) демонстрируют максимум при 5–25 % конверсии исходного комплекса. Кроме того, полоса поглощения с максимумом при 2263.7 см^{-1} , обнаруженная в облучённой матрице $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$, имеет аналогичный профиль накопления (см. рисунок 4.10). Важно заметить, что в Ar матрице не обнаружено других полос поглощения с подобным кинетическим поведением. В Kr и Xe в той области ИК-спектра, в которой находится сигнал «А», найдены неидентифицированные полосы поглощения с максимумами при 2282.5 и 2265.4 см^{-1} (Kr) и 2269.2 см^{-1} (с плечом при 2271.5 см^{-1} ; Xe). Однако кинетика изменения интенсивности для указанных полос поглощения в Kr и Xe оказывается существенно иной (они образуются с явным ускорением, см. рисунок 4.14), в связи с чем маловероятно, что данные полосы поглощения принадлежат первичному интермедиату радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ (в отличие от полосы «А» в матрице аргона).

Основываясь на кинетических профилях накопления основных продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ в матрице Ar (см. рисунок 4.10) и имеющихся литературных данных [79; 191–198], можно заключить, что полоса с максимумом при 2265.4 см^{-1} не относится ни к одному из рассматриваемых C_3 соединений (C_3O , $\text{HC}_3\text{O}^\bullet$,

НСССНО, $\text{H}_2\text{СССО}$ и $\text{ц-H}_2\text{C}_3\text{O}$). Более того, подробное теоретическое исследование ППЭ системы $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ не выявило ни одного $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ соединения, которое могло бы поглощать в данной области ИК-спектра [200]. Однако следует учитывать, что в результате радиолитического разложения могут получаться и стабилизироваться заряженные частицы.

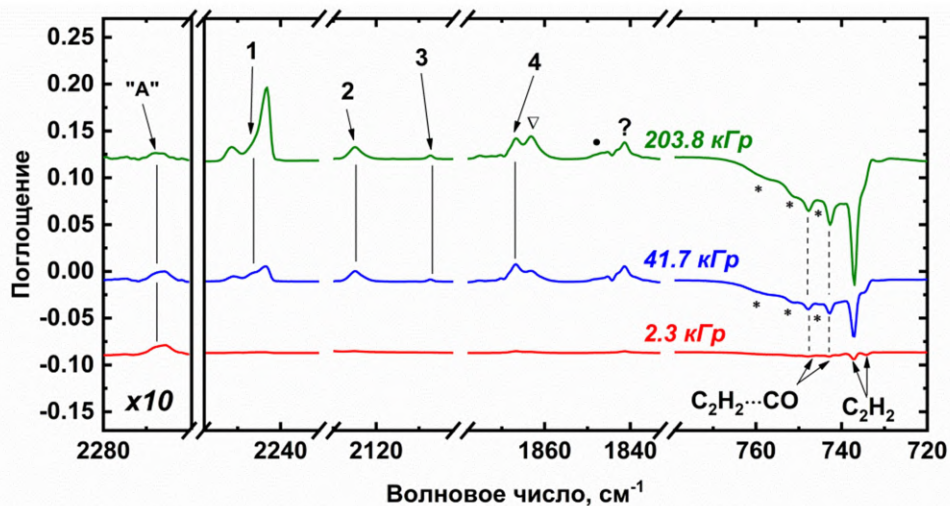


Рисунок 4.13. Фрагменты разностных ИК-спектров, иллюстрирующие эффект облучения образца $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (1:3:1000) до разных поглощённых доз. Цифрами обозначены: C_3O (1), $\text{H}_2\text{СССО}$ (2), НСССНО (3) и $\text{ц-H}_2\text{C}_3\text{O}$ (4). Неидентифицированная полоса поглощения (см. текст) обозначена как «А». Сигналы димеров ацетилена, НСО^\bullet и $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикалов обозначены звёздочками, треугольником и точкой, соответственно. Спектры в левой части рисунка умножены на 10.

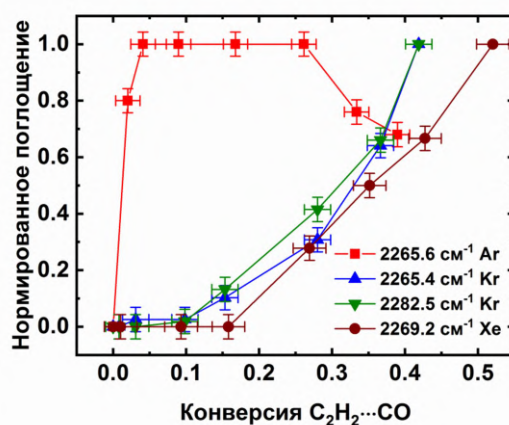


Рисунок 4.14. Кинетические профили накопления сигнала в зависимости от конверсии комплекса для полос поглощения с максимумом при 2265.6 см^{-1} ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$), 2282.5 и 2265.4 см^{-1} ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Kr}$) и 2269.2 см^{-1} ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Xe}$).

Нормирование проводилось на максимальную интенсивность, достигнутую указанной полосой поглощения в эксперименте.

В доступной литературе нет информации о максимумах полос поглощений анионов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^-$ и HC_3O^- анионов в ИК-области, а C_3O^- , как следует из расчётов RCCSD(T)=FULL/AVTZ [201], не имеет полос поглощений в данной области ИК-спектра. Кроме того, при допировании Ar матрицы CO наблюдается заметное снижение интенсивности полос поглощения $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикала и увеличении интенсивности сигнала C_2H^- аниона. Таким образом, можно ожидать стабилизацию некоей положительно заряженной частицы в образце $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$. Структура и свойства катионных интермедиатов, которые могут возникать в результате радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$, а также возможная связь этих интермедиатов с полосой «А» рассмотрены в следующем разделе.

Таким образом, можно заключить, что радиационно-индуцированная эволюция комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ в диффузионно-жесткой инертной среде при низких температурах может приводить к образованию различных сложных органических молекул ($\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомеры), $\text{HC}_3\text{O}^\bullet$ и C_3O . Наблюдаемые превращения демонстрируют яркий пример «синтетической» химии, ведущей к удлинению углеродной цепи и протекающей в пределах изолированного «строительного блока» прекурсора в условиях «вымороженной» молекулярной подвижности. Этот результат может быть важен для понимания механизмов радиационно-химических процессов, протекающих в низкотемпературных льдах сложного состава, в частности, во льдах на основе CO, которые содержат ацетилен. Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что радиационная химия системы $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ может быть важным источником ряда молекул, обнаруженных в межзвёздной среде, таких как HCSSHO , $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}$ и C_3O .

4.3 Структура и свойства катионных интермедиатов радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$

Отталкиваясь от брутто-формулы исходного комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ ($\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$) и состава наблюдаемых продуктов радиолиза этого комплекса (см. пункт 4.2.2), можно сделать вывод, что брутто-формула неидентифицированного положительно заряженного соединения должна быть $\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, HC_3O^+ или $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$. Химия катион-радикала $\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ ранее изучалась в газовой фазе [202; 203], однако в литературе не было найдено никакой

информации о полосах поглощения этой молекулы в ИК-области. Также данный катион-радикал был исследован теоретически [204], но уровень расчёта, проведённого в данной работе (HF/6-31G*), кажется явно недостаточным для верификации экспериментальных данных. Катион HC_3O^+ исследовался с помощью ИК-спектроскопии в газовой фазе [205]. Валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ этого катиона, согласно данным эксперимента, имеет частоту 2313 см^{-1} и может быть ответственно за полосу поглощения «А» в Ag с учётом ожидаемого «матричного сдвига». Однако, как показывают теоретические расчёты, проведённые в этой работе (см. пункт 4.3.1), образование $\text{HC}_3\text{O}^+ + \text{H}^\bullet$ и $\text{C}_3\text{O}^{+\bullet} + \text{H}_2$ из заряженного комплекса $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ является термодинамически невыгодным процессом. В связи с этим кажется маловероятным, что за сигнал «А» ответственен катион HC_3O^+ или катион-радикал $\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$.

С другой стороны, в рассматриваемой области ИК-спектра может поглощать катион-радикал с брутто-формулой $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$. Более того, ранее этот катион-радикал был предложен в качестве интермедиата – прекурсора C_3O (одного из основных продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$, см. пункт 4.2.2), но серьёзные экспериментальные или теоретические доводы в пользу этого не приводились [206]. Можно также отметить, что в масс-спектре продуктов реакции ацетилена с $(\text{CO})_2^{+\bullet}$ в газовой фазе зарегистрирован сигнал $(m/z) = 54$, который отвечает брутто-формуле $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ [207].

Имеющиеся литературные данные по катион-радикалу $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ [208–215] представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Резюме предыдущих экспериментальных и теоретических результатов по катион-радикалу $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ [208–215].

Изомер	Схематичное изображение	Симметрия	Относительная энергия, ккал моль ⁻¹		Получен в газовой фазе	
			[208] ^a	[209] ^b	Да/Нет	Источник
$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I) <i>линейный</i>		C_{2v}	0.5	0	Да	[208; 210; 211]
		C_s	0.0		Нет	
$\text{ц-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II)		C_{2v}	27.2	15	Да	[212]
$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III)		C_s	57.6	37	Да	[213–215]
<i>E</i> - $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (IVa)		C_s	5.0	5	Да ^c	[208]
<i>Z</i> - $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (IVб)		C_s	7.9	6		
$\text{HCCCOH}^{+\bullet}$ (V) <i>транс</i>		C_s	34.6	30 ^b	Нет	–
	<i>цис</i>		C_s	36.8	Нет	

^a Расчёты на уровне CI/6-31G**//HF/3-21G; ^b Расчёты на уровне CBS-APNO.

Рассчитанные барьеры для реакций $\text{IVa} \rightarrow \text{IVб}$, $\text{IVa} \rightarrow \text{II}$ и $\text{III} \rightarrow \text{V}$ составляют 7, 16 и 68 ккал моль⁻¹, соответственно [209]; ^b Точная молекулярная структура не указана [209]; ^c Эти изомеры неотличимы в проведённом эксперименте [208].

Как можно заметить из таблицы 4.5, с помощью методов квантовой химии удалось выявить пять типов структуры $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ катион-радикала: $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I), $\text{ц-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II), $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III), $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (IV), $\text{HCCCOH}^{+\bullet}$ (V), однако

экспериментально обнаружены только первые четыре структуры. При этом согласно квантово-химическим расчётам, самым термодинамически стабильным изомером является **I**, а наименее стабильным – **III**.

Однако систематические экспериментальные или теоретические исследования о колебательных спектрах изомеров катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ в литературе отсутствуют. В связи с этим, а также высокой значимостью изучения этого катион-радикала для лучшего понимания деталей радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$, в этой работе проведено исследование системы $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ с помощью методов квантовой химии и выполнены дополнительные эксперименты с образцами $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$. Результаты теоретического исследования и дополнительных экспериментов приведены в следующем пункте.

4.3.1 Теоретическое исследование системы $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$

Как было указано в разделе 4.2, предыдущие теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее выгодной структурой комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ с точки зрения термодинамики является линейная структура $\text{HCCH}\cdots\text{CO}$. Результаты расчётов на уровне $\text{UCCSD(T)/CBS//UCCSD(T)/L3a}_3$ свидетельствуют о том, что вертикальная и адиабатическая ЭИ нейтрального комплекса $\text{HCCH}\cdots\text{CO}$ составляют 11.334 и 11.206 эВ, соответственно, а энергия релаксации нейтрального комплекса после ионизации составляет $2.95 \text{ ккал моль}^{-1}$. Линейная $\text{HCCH}\cdots\text{CO}$ структура комплекса сохраняется при ионизации, но ионизация приводит к укорачиванию межмолекулярной связи, а также небольшому удлинению $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей в ацетилене (см. рисунок 4.15). Заряженный комплекс $(\text{HCCH}\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ является ещё одним изомером с брутто-формулой $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, далее в этой работе указанный комплекс будет обозначен как **VI**. Адиабатические ЭИ молекул C_2H_2 и CO , вычисленные на уровне UCCSD(T)/CBS , составляют 11.427 и 14.051 эВ, соответственно, и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами (11.40078 ± 0.00006 и 14.0142 ± 0.0003 эВ, соответственно [216; 217]). Можно заметить, что теоретические адиабатические ЭИ комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ намного ближе к ЭИ C_2H_2 , чем к ЭИ CO , что свидетельствует о преимущественной локализации положительного заряда в комплексе на молекуле ацетилена. Согласно результатам расчётов UCCSD(T)/CBS+ZPVE , при образовании комплекса $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ из мономеров $\text{C}_2\text{H}_2^{+\bullet}$ и CO выделяется $5.23 \text{ ккал моль}^{-1}$ энергии, в то время как при образовании нейтрального $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ выделяется всего

0.53 ккал моль⁻¹, т.е. межмолекулярная связь в ионизированном комплексе примерно на порядок сильнее. Сравнительно большое положительное значение энергии стабилизации подразумевает, что комплекс $(C_2H_2 \cdots CO)^{+\bullet}$ должен быть термодинамически стабилен относительно распада на $C_2H_2^{+\bullet}$ и CO в условиях матричной изоляции.

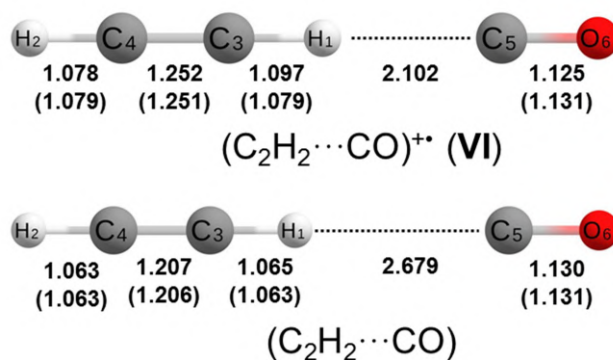


Рисунок 4.15. Геометрии заряженного $(C_2H_2 \cdots CO)^{+\bullet}$ и нейтрального $C_2H_2 \cdots CO$ комплексов ацетилена с CO, оптимизированные на уровне UCCSD(T)/L3a_3 и CCSD(T)/L3a_3, соответственно. Оба комплекса имеют симметрию $C_{\infty v}$. Длины связей указаны в Å. Параметры для мономеров (C_2H_2 , $C_2H_2^{+\bullet}$ и CO) указаны в скобках.

Анализ ППЭ системы $H_2C_3O^{+\bullet}$, выполненный на уровне UCCSD(T)/CBS//UCCSD(T)/L3a_3, позволил выявить структуры, соответствующие изомерам $H_2CCCO^{+\bullet}$ (I), η - $H_2C_3O^{+\bullet}$ (II), $HCCCHO^{+\bullet}$ (III), E- $HCCNCO^{+\bullet}$ (IVa) и Z- $HCCNCO^{+\bullet}$ (IVб) (катион-радикалы V не исследовались теоретически в данной работе, поскольку эти изомеры не обнаружены в газовой фазе). Как показывают результаты расчётов (см. рисунок 4.16), катион-радикал $H_2CCCO^{+\bullet}$ (I) является наиболее термодинамически стабильным изомером $H_2C_3O^{+\bullet}$, что полностью согласуется с литературными данными [208; 209]. Таким образом, анализ ППЭ системы $H_2C_3O^{+\bullet}$ в этой работе проводился относительно энергии изомера I. Катион-радикал η - $H_2C_3O^{+\bullet}$ (II) имеет симметрию C_{2v} , а изомеры III (катион-радикал пропиналя), E- $HCCNCO^{+\bullet}$ (IVa) и Z- $HCCNCO^{+\bullet}$ (IVб) – симметрию C_s . При этом расчёты также указывают на то, что $HCCCHO^{+\bullet}$ (III) является наименее термодинамически стабильным изомером (это согласуется с данными предыдущих исследований [208; 209]).

Все исследуемые $H_2C_3O^{+\bullet}$ изомеры устойчивы относительно распада на $C_2H_2^{+\bullet}$ и CO (суммарная энергия системы $C_2H_2^{+\bullet} + CO$ составляет 46.89 ккал моль⁻¹). Кроме того,

расчётные энергии систем $\text{HC}_3\text{O}^+ + \text{H}^\bullet$ и $\text{C}_3\text{O}^{+\bullet} + \text{H}_2$ (48.03 и 86.69 ккал моль $^{-1}$, соответственно) явно указывают на эндотермичность распада заряженного комплекса **VI** на указанные фрагменты (для первой и второй реакции требуется затратить 6.37 и 46.17 ккал моль $^{-1}$ энергии, соответственно).

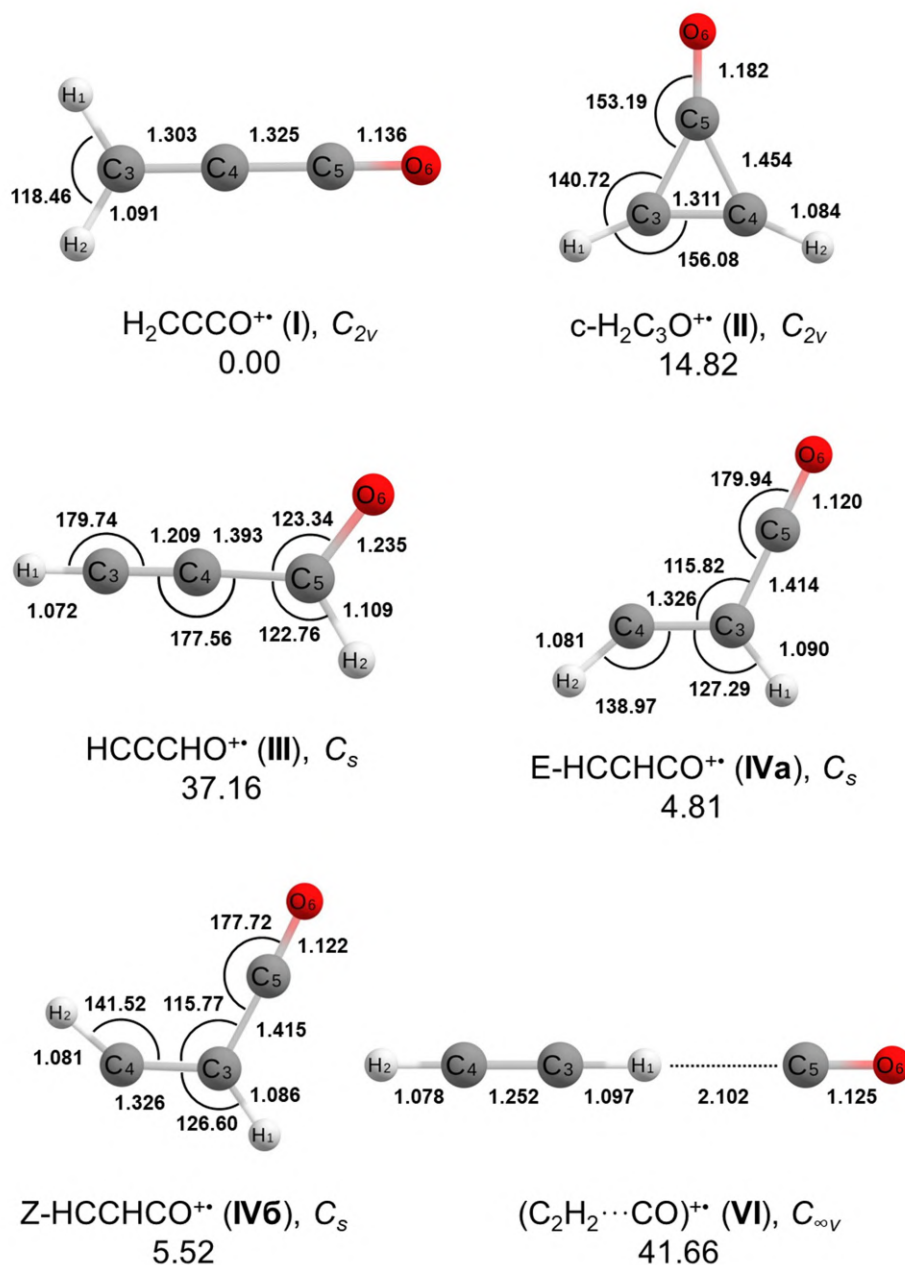


Рисунок 4.16. Геометрии изомеров $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, оптимизированные на уровне UCCSD(T)/L3a_3. Длины связей указаны в Å, углы – в градусах, а энергии (относительно минимума $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I), рассчитанного на уровне теории UCCSD(T)/CBS+ZPVE) – в ккал моль $^{-1}$. Группы симметрии указаны курсивом.

Результаты NON и MRI диагностик [135] явно указывают на однореференсную природу волновой функции связанных кластеров для всех исследуемых катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, которая, в свою очередь, свидетельствует о том, что использование метода связанных кластеров эффективно снижает спиновое загрязнение, возникающее из-за примешивания высших мультиплетных состояний [218; 219]. Распределение GAPT атомных зарядов [136], вычисленное в данной работе, подтверждает схематичное изображение структур Льюиса **I**, **II**, **IVa** и **IVб**, которые указаны в таблице 4.5. Для изомера **III** результаты расчётов свидетельствуют о сосредоточении заряда скорее на атоме углерода, чем на атоме кислорода, что указывает на разделение заряда и спина [208; 209]. Оптимизированные геометрии, энергии, собственные значения оператора квадрата спина (S^2), T_1 , NON, MRI диагностики и GAPT атомные заряды для изомеров $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ представлены в таблицах B1, B2 и B4 Приложения B.

Дальнейшая эволюция комплекса $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ на ППЭ, как показывают расчёты, может протекать по следующему пути: $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (**VI**) \rightarrow Z-НССНСО⁺ (**IVб**) \rightarrow E-НССНСО⁺ (**IVa**). Энергии катион-радикалов **VI**, **IVб** и **IVa** составляют 41.66, 5.53 и 4.81 ккал моль⁻¹ (UCCSD(T)/CBS+ZPVE), соответственно, поэтому указанная последовательность превращений является термодинамически выгодной (см. рисунок 4.17). При этом первая из рассматриваемых реакций протекает через ПС1, которое всего на 0.24 ккал моль⁻¹ выше по энергии, чем катион-радикал **VI** (UCCSD(T)/CBS), а учёт ZPVE даёт небольшое отрицательное значение (-0.12 ккал моль⁻¹) для барьера реакции **VI** \rightarrow **IVб**, что, вероятнее всего, возникает из-за небольших неточностей в используемой теории (см. рисунок 4.17). Довольно большая разница в энергиях между изомерами **VI** и **IVб** (36.13 ккал моль⁻¹) и фактическое отсутствие барьера на пути реакции **VI** \rightarrow **IVб** указывает на метастабильный характер заряженного комплекса к межмолекулярной конденсации. Вторая реакция (**IVб** \rightarrow **IVa**) протекает через ПС2 с барьером 1.70 ккал моль⁻¹ (UCCSD(T)/CBS+ZPVE). Катион-радикал E-НССНСО⁺ (**IVa**) далее может эволюционировать несколькими путями. Во-первых, возможна изомеризация в катион-радикал НСССНО⁺ (**III**) (37.16 ккал моль⁻¹) через ПС3 с величиной барьера, составляющей 48.76 ккал моль⁻¹. Во-вторых, возможна реакция **IVб** \rightarrow **II** (энергия изомера ц- $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (**II**) составляет 14.82 ккал моль⁻¹) через ПС4 с барьером в 12.48 ккал моль⁻¹. В третьих, был найден путь превращения **IVб** в катион-радикал $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (**I**) через ПС5 (величина барьера составляет

39.81 ккал моль⁻¹). Оптимизированные геометрии, энергии и гармонические частоты для ПС1–ПС5 представлены в таблицах В1, В2 и В5, а также на рисунке В1 Приложения В.

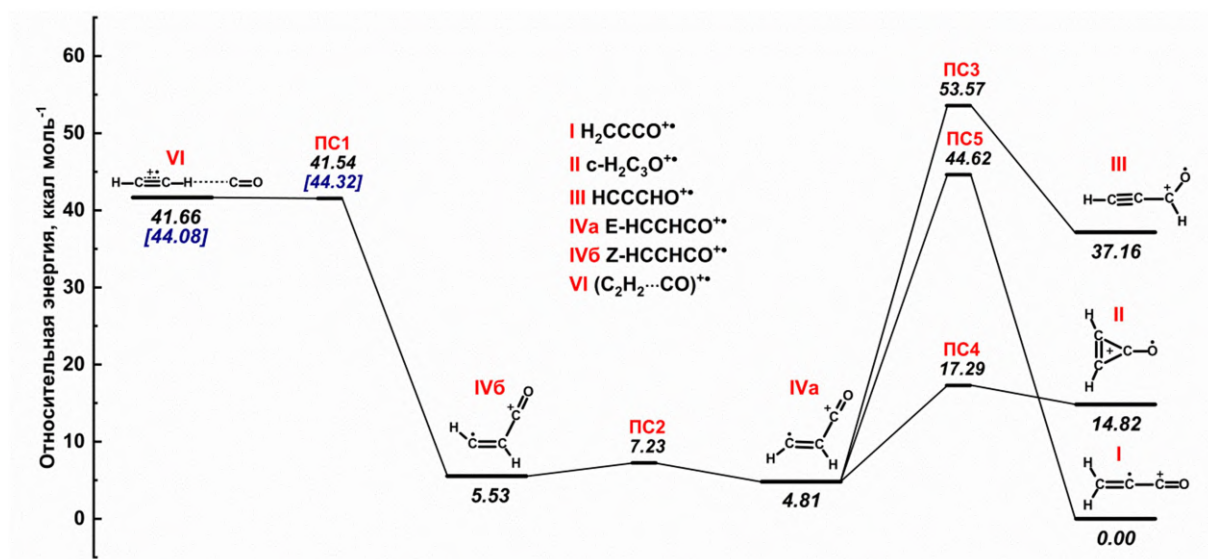


Рисунок 4.17. Относительные энергии изомеров H₂C₃O⁺, вычисленные на уровне UCCSD(T)/CBS//UCCSD(T)/L3a_3 (с учётом ZPVE, рассчитанной на уровне UCCSD(T)/L2a_3). Энергии VI и ПС1 без учёта ZPVE относительно энергии катион-радикала I (также без учёта ZPVE) представлены в квадратных скобках (см. текст). Найденные пути реакций представлены сплошными чёрными линиями. Энергии изомеров представлены в ккал моль⁻¹ относительно энергии изомера I (UCCSD(T)/CBS+ZPVE), если не указано обратного.

Следует отметить, что, как показывают расчёты, депротонирование рассматриваемых катион-радикалов на матрицу аргона (формальная реакция: H₂C₃O⁺ + Ar₂ → HC₃O⁺ + Ar₂H⁺) является сильно эндотермичным процессом (около 45 ккал моль⁻¹ для самого высокоэнергетического изомера VI; см. таблицу В2 Приложения В), что указывает на термодинамическую стабильность рассматриваемых катион-радикалов в матрице аргона.

Для изомеров H₂C₃O⁺ и заряженного комплекса также вычислены гармонические частоты и тензоры СТВ (см. таблицы 4.6 и 4.7, а также таблицу В6 Приложения В). Анализируя рассчитанные гармонические частоты, можно заметить, что интенсивность валентного колебания C=O (2287.0 см⁻¹) наиболее стабильного изомера H₂CCCO⁺ (I) превышает интенсивность всех остальных колебательных мод этого катион-радикала как минимум на порядок величины (таким образом, эта колебательная мода должна

быть довольно заметна в ИК-спектре). Наибольшую интенсивность в случае $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (**II**) имеют антисимметричные и симметричные C–H валентные моды колебаний, гармонические частоты для которых составляют 3203.2 и 3255.1 см^{-1} , соответственно. Отметим, что в отличие от остальных изомеров антисимметричные и симметричные CCO валентные колебания (1510.2 и 1769.4 см^{-1}) катион-радикала циклопропена практически ИК-неактивны. Наиболее интенсивными колебаниями катион-радикала $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (**III**) являются валентные C=O, валентные C \equiv C и валентные формильного C–H моды (1521.4, 2226.8 и 2926.7 см^{-1} , соответственно), а в случае **IVa** и **IVб** изомеров наиболее интенсивными являются моды C=O (2317.2 и 2300.2 см^{-1}) и C=C (1592.0 и 1576.9 см^{-1}) валентных колебаний. В случае заряженного комплекса **VI** антисимметричные и симметричные валентные C–H моды колебаний, а также C \equiv C симметричные валентные колебания ацетилена (3132.9, 3305.0 и 1837.4 см^{-1} , соответственно) имеют наибольшую интенсивность. Расчёты явно указывают на снятие вырождения (т.е. расщепление) колебательных мод ацетилена в заряженном комплексе $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (**VI**), что связано с проявлением эффекта Реннера–Теллера в этой системе (аналогично катион радикалу $\text{C}_2\text{H}_2^{+\bullet}$, см. таблицу В6 Приложения В) [220].

Результаты расчётов тензоров СТВ показывают, что изомеры **I** и **II** имеют два магнитно-эквивалентных протона, и в ЭПР-спектре этих соединений в изотропном приближении следует ожидать триплетного сигнала, в котором интенсивная центральная компонента соответствует $M_1 = 0$. Напротив, изомеры **III**, **IVa** и **IVб** имеют два магнитно-неэквивалентных протона, поэтому в ЭПР-спектрах этих катион-радикалов следует ожидать появления дублета дублетов с сильно отличающимися параметрами СТВ. Также в этой работе были вычислены спиновые плотности для катион-радикалов $\text{E-HCCCHO}^{+\bullet}$ (**IVa**) и $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (**I**) на уровне UCCSD(T)/L3a_3//UCCSD(T)/L3a_3 (см. рисунок В2 Приложения В). Более подробно эти результаты будут рассмотрены в пунктах 4.3.2 и 4.3.3.

Таблица 4.6. Гармонические частоты (см^{-1}) и ИК-интенсивности (км моль^{-1} ; указаны в скобках), вычисленные для исследуемых катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ на уровне UCCSD(T)/L2a_3.

$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I)	$\text{п-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II)	$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III)	$\text{E-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa)	$\text{Z-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVб)	$(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (VI)
57.4 (3.3)	347.1 (0.5)	158.8 (6.1)	219.9 (0.9)	212.1 (5.2)	66.3 (4.3)
182.2 (1.0)	484.1 (2.8)	215.3 (30.0)	416.2 (4.0)	428.7 (8.2)	93.1 (1.1)
422.0 (12.8)	725.8 (12.9)	448.4 (19.5)	593.9 (21.2)	579.8 (1.4)	139.8 (67.3)
574.2 (25.3)	775.3 (70.7)	730.5 (32.2)	690.3 (74.5)	716.3 (22.6)	180.8 (9.9)
878.6 (0.0)	806.7 (0.0)	833.5 (14.5)	757.5 (16.4)	787.9 (56.4)	190.4 (1.2)
899.6 (0.9)	806.8 (15.5)	926.4 (0.6)	885.5 (0.5)	886.1 (52.7)	605.4 (20.1)
1019.8 (27.1)	949.0 (0.8)	999.3 (48.8)	999.1 (14.6)	963.9 (1.2)	770.0 (15.3)
1394.0 (33.6)	977.1 (25.7)	1178.2 (21.9)	1224.1 (8.1)	1234.3 (4.6)	853.8 (66.2)
1821.0 (13.5)	1510.2 (0.0)	1521.4 (183.9)	1592.0 (136.6)	1576.9 (108.5)	883.1 (1.4)
2287.0 (701.0)	1769.4 (0.1)	2226.8 (467.9)	2317.2 (317.7)	2300.2 (308.8)	1837.4 (101.3)
3067.8 (74.6)	3203.2 (177.4)	2926.7 (110.9)	3113.8 (66.6)	3161.0 (81.1)	2211.7 (25.5)
3164.3 (61.1)	3255.1 (87.1)	3396.1 (79.6)	3253.6 (67.2)	3254.6 (47.9)	3132.9 (1723.6)
–	–	–	–	–	3305.0 (882.7)

Таблица 4.7. Параметры тензоров СТВ (мТл), вычисленные для исследуемых катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ на уровне UCCSD(T)/L3a_3. Порядок нумерации ядер указан на рисунке 4.16.

Ядро	$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I)		$\text{ц-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II)		$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III)		E- $\text{HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa)			Z- $\text{HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVб)			$(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (VI)	
	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3	a_{iso}	a_1 a_2 a_3
$^1\text{H}_1$	4.67	4.49 4.53 4.99	2.90	2.54 2.77 3.38	-0.36	-0.45 -0.43 -0.19	5.13	4.90 5.05 5.43	3.61	3.38 3.40 4.04	-1.74	-2.54 -1.88 -0.81		
$^1\text{H}_2$	4.67	4.49 4.53 4.99	2.90	2.54 2.77 3.38	8.76	8.38 8.56 9.35	0.41	-0.86 0.14 1.95	0.11	-1.16 -0.11 1.59	-1.78	-2.64 -1.91 -0.79		
$^{13}\text{C}_3$	-1.55	-1.79 -1.47 -1.38	2.32	1.57 1.64 3.76	1.19	1.11 1.14 1.31	-1.22	-1.72 -1.29 -0.64	0.63	0.24 0.66 0.99	-0.03	-2.12 -1.44 3.46		
$^{13}\text{C}_4$	0.81	-1.22 -1.15 4.79	2.32	1.57 1.64 3.76	3.55	3.18 3.26 4.22	11.13	8.20 8.66 16.54	12.71	9.83 10.28 18.02	-0.03	-2.18 -1.48 3.57		
$^{13}\text{C}_5$	-1.97	-2.36 -1.96 -1.60	-2.67	-3.28 -2.51 -2.22	-2.08	-2.64 -1.90 -1.71	2.76	2.60 2.69 2.98	4.83	4.65 4.67 5.18	-0.19	-0.20 -0.20 -0.17		
$^{17}\text{O}_6$	-0.52	0.93 0.84 -3.32	-1.45	2.04 1.62 -8.01	-1.63	3.50 2.85 -11.24	-0.15	-0.08 -0.15 -0.22	-0.28	-0.10 -0.19 -0.54	0.01	0.01 0.01 0.01		

4.3.2 Экспериментальная идентификация катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$

Результаты исследований с применением ИК-спектроскопии. Как было отмечено ранее (см. пункт 4.2.3), в облучённых образцах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ наблюдается ранее неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при 2265.6 ($^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$) или 2263.7 ($^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$) cm^{-1} , которая в этой работе обозначена как «А». При этом данная полоса поглощения наблюдается только в матрице аргона, содержащей как ацетилен, так и СО, указывая на то, что она относится к продукту радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$. Кинетическое поведение данной полосы поглощения указывает на то, что её носитель явно является интермедиатом радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$, а поведение сигналов C_2H^+ , C_2H^- и Ar_2H^+ – на возможно катионную природу неизвестного интермедиата (см. пункт 4.2.3).

Для подтверждения гипотезы о катионной природе неидентифицированного интермедиата, проведены эксперименты с добавлением акцептора электронов. ИК-

спектры облучённых образцов $C_2H_2/CO/SF_6/Ar$ демонстрируют заметный эффект добавления акцептора электронов на продукты радиолиза, возникающие из C_2H_2 и $C_2H_2 \cdots CO$, а также полос поглощения продуктов радиолиза SF_6 , которые преимущественно находятся в низкочастотном регионе ИК-спектра [221]. В частности, введение в систему SF_6 значимо увеличивает интенсивность неидентифицированной полосы поглощения «А» (примерно в три раза) при сопоставимой степени конверсии исходного комплекса (см. рисунок 4.18). Аналогичное поведение наблюдается для поглощения с максимумом при 2263.7 см^{-1} в системе $^{13}C_2H_2/CO/SF_6/Ar$. Настолько малый изотопный сдвиг $^{13}C_2H_2/^{12}C_2H_2$ вероятнее всего говорит о том, что полоса поглощения «А» обусловлена $C=O$ валентной модой колебаний неизвестного интермедиата. Кроме того, в присутствии акцептора электронов заметно снижается выход основных продуктов радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$: C_3O , H_2CCCO и $HCCCHO$, а выход $\text{ц-}H_2C_3O$, напротив, растёт. При этом также появляется заметная задержка в накоплении C_3O , $HCCCHO$, H_2CCCO и $\text{ц-}H_2C_3O$ (см. рисунок 4.19).

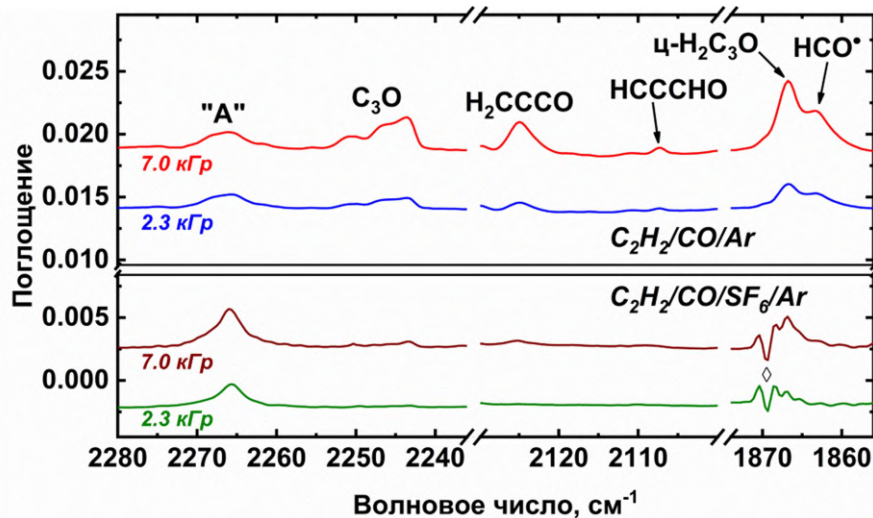


Рисунок 4.18. Разностные ИК-спектры облучённых матриц $^{12}C_2H_2/CO/Ar$ (1:3:1000) (верхняя панель) и $^{12}C_2H_2/CO/SF_6/Ar$ (1:3:1:1000) (нижняя панель), иллюстрирующие эффект добавления акцептора электронов (SF_6) на сигналы C_3O , H_2CCCO , $HCCCHO$ и $\text{ц-}H_2C_3O$, а также полосу поглощения «А». Артефакты вычитания сигналов атмосферной воды на ИК-спектрах в нижней панели отмечены ромбом.

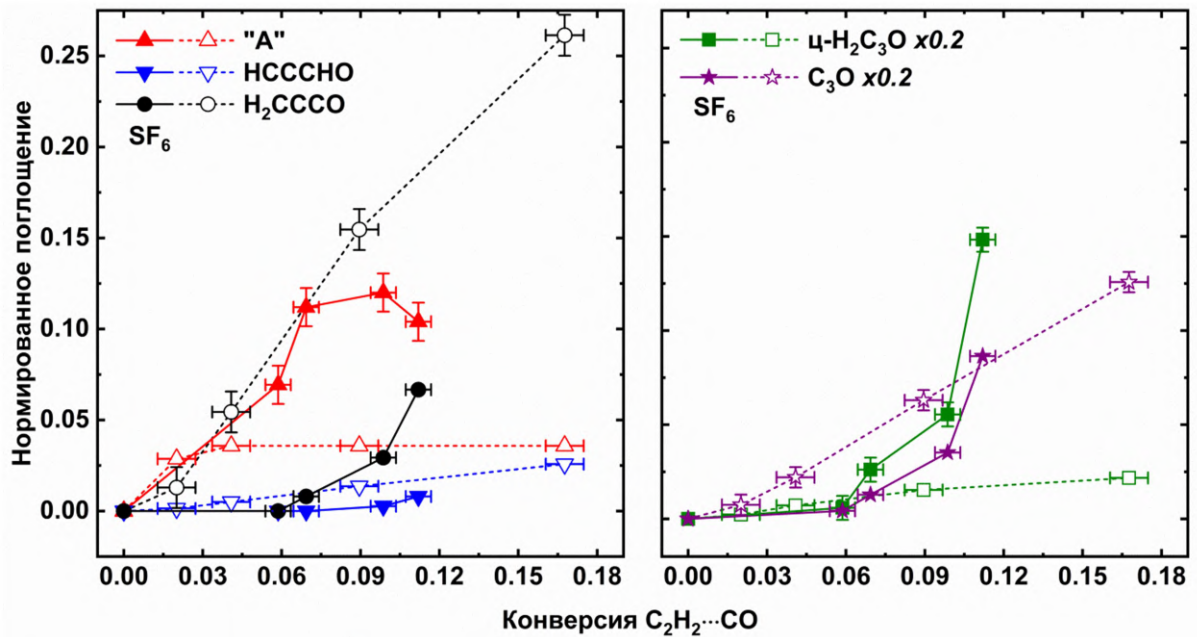


Рисунок 4.19. Профили накопления «А» и основных продуктов радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ ($HCCCHO$, H_2CCCO , $c-H_2C_3O$ и C_3O) в присутствии (сплошная линия, закрашенные символы) и отсутствии (прерывистая линия, незакрашенные символы) акцептора электронов (SF_6). Приведённые интенсивности нормированы на интенсивность полосы поглощения исходного комплекса в соответствующем необлучённом образце. В тех случаях, где не указаны планки погрешности, соответствующие погрешности были оценены меньше, чем размер символа.

Фотолиз облучённых матриц $^{12}C_2H_2/CO/SF_6/Ar$ электромагнитным излучением с $\lambda_{max} = 445$ или 400 нм (см. рисунок 4.20) приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения «А» и появлению новой неидентифицированной полосы поглощения с максимумом при 2198.6 см^{-1} (обозначена как «Б»). Малоинтенсивный сигнал «Б» также можно заметить и в образце непосредственно после облучения (см. рисунок 4.20). Более того, фотоиндуцированное уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 2263.7 см^{-1} (образец $^{12}C_2H_2/CO/SF_6/Ar$) сопровождается появлением новой полосы поглощения с максимумом при 2189.4 см^{-1} . Такой же эффект при фотолизе наблюдается и в образцах без акцептора электронов ($^{12}C_2H_2/CO/Ar$ и $^{13}C_2H_2/CO/Ar$), но выражен слабее из-за меньшей интенсивности полосы поглощения «А» перед фотолизом. Проведённые эксперименты также показывают явную корреляцию убыли полосы поглощения с максимумом при 2265.6 см^{-1} (2263.7 см^{-1} , «А») и прироста полосы поглощения в результате фотолиза 2198.6 см^{-1} (2189.4 см^{-1} , «Б»). При фотолизе также

уменьшаются интенсивности полос поглощения HCO^\bullet и Ar_2H^+ , в то время как на другие полосы фотолиз практически не влияет.

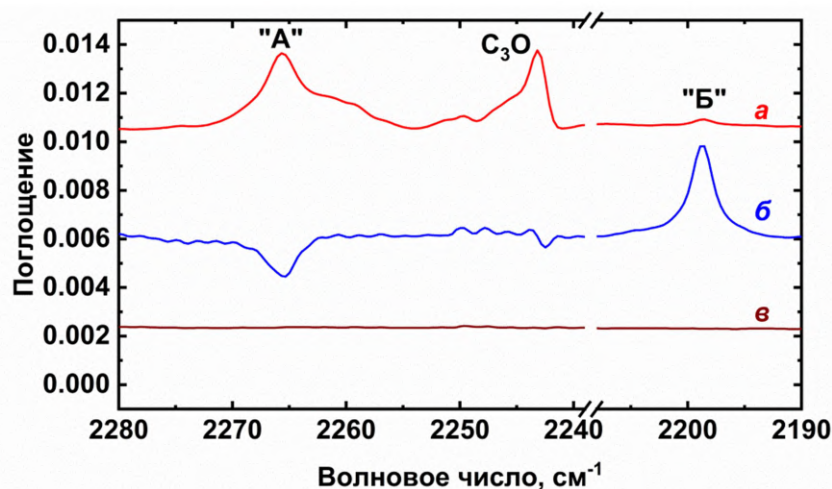


Рисунок 4.20. Разностные ИК-спектры образца $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{SF}_6/\text{Ar}$ (1:3:1:1000) иллюстрирующие эффект: радиолиза образца в течение 20 мин (а), последующего фотолиза образца излучением с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм в течение 10 мин (б) и выдерживания образца после стадий а и б в течение 20 мин без воздействия (в).

Таким образом, результаты исследований с использованием ИК-спектроскопии явно свидетельствуют о том, что полоса поглощения «А» принадлежит неизвестной положительно заряженной частице, которая получается из комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$ и обладает fotocувствительностью. Однако природа и механизм фотоиндуцированных превращений соединения «А» не могут быть однозначно установлены исключительно на базе результатов исследований с применением ИК-спектроскопии, поскольку в ИК-спектрах исследуемых образцов фиксируется только одна полоса поглощения, как для соединения «А», так и для соединения «Б» (см. рисунок 4.20). Результаты квантово-химических расчётов показывают (см. таблицу 4.6), что три изомера катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (I, IVa и IVб) могут отвечать за наблюдаемую полосу поглощения «А» (2265.6 cm^{-1}), учитывая эффекты, обусловленные ангармонизмом колебаний, а также влиянием матричного окружения, которые не учитываются в расчёте.

Результаты исследований с применением ЭПР-спектроскопии. В то время как данные, приведённые выше, явно свидетельствуют о катионном характере рассматриваемого интермедиата, ЭПР-спектроскопия может подтвердить его радикальную природу и выявить магнитные ядра (протоны), что очень важно для

отнесения и определения химической структуры. Для однозначной идентификации соединений, возникающих в рассматриваемой системе, изучены парамагнитные продукты, которые образуются в результате радиолиза матриц C_2H_2/Ar , $C_2H_2/CFCl_3/Ar$, $C_2H_2/CO/Ar$ и $C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ (напомним, что CO в матрице аргона является чрезвычайно устойчивым к ионизирующему излучению [171]). $CFCl_3$ в этих экспериментах использовался в качестве акцептора электронов. Были также выполнены дополнительные эксперименты с матрицами $^{13}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ 1:3:1:1000 (см. рисунок В3 Приложения В), результаты которых будут рассмотрены далее в тексте.

Необходимо отметить, что в ЭПР-спектрах всех облучённых образцов наблюдался достаточно интенсивный дублет с расщеплением примерно 51 мТл, относящийся к изолированным в матрице атомам водорода H^\bullet [222], которые возникают в результате радиолиза ацетилена [147] и частично в результате радиолиза изолированной воды и прочих примесей. Кроме того, во всех исследуемых образцах обнаружен очень слабый сигнал радикалов CH_3^\bullet (квартет с расщеплением примерно 2.3 мТл [223]), наличие которого обусловлено какой-то общей примесью (отметим, что это типично для экспериментов по матричной изоляции с различными системами, поскольку радикалы CH_3^\bullet легко обнаружить методом ЭПР даже в следовых концентрациях).

В ЭПР-спектре облучённого образца C_2H_2/Ar (см. рисунок 4.21, а) наблюдается интенсивный сигнал C_2H^\bullet радикалов (слегка анизотропный дублет) и довольно слабый сигнал винильных радикалов (мультиплет $2 \times 2 \times 2$, возникающий из-за магнитной неэквивалентности протонов в $C_2H_3^\bullet$ радикале), в согласии с результатами более ранних исследований [224–226]. Введение в систему акцептора электронов $CFCl_3$ приводит к появлению новых относительно слабых сигналов (на рисунке 4.21, б отмечены как «X»), которые предварительно можно отнести к катион-радикалу ацетилена. Малоинтенсивные сигналы этого катион-радикала зарегистрированы также в ИК-спектре облучённых матриц C_2H_2/Ar (см. раздел 3.1). Однако в литературе отсутствует информация об ЭПР-спектре катион-радикала $C_2H_2^{+\bullet}$, и однозначная интерпретация является предметом будущих экспериментальных и теоретических исследований с учётом возможной динамики катион-радикала в матрице. В данной работе мы сосредоточимся на выяснении структуры и природы неизвестного катионного

интермедиата, возникающего из комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ (далее в этой работе сигналы «X» будут рассматриваться как сигналы парамагнитных продуктов радиолиза ацетилена).

В ЭПР-спектре облучённой матрицы $C_2H_2/CO/Ar$ (см. рисунок 4.21, в) помимо сигналов, упомянутых выше, также присутствует ряд дополнительных сигналов. Во-первых, был обнаружен анизотропный дублет с расщеплением примерно 13.7 мТл, который относится к формильному радикалу (HCO^\bullet) [227]. Во-вторых, был найден ряд новых, ранее неидентифицированных сигналов, которые отсутствуют в образцах, не содержащих CO, и интенсивность которых существенно возрастает в присутствии акцептора электронов (см. рисунок 4.21, г). Следует отметить, что указанные ЭПР-сигналы демонстрируют такое же поведение в присутствии акцептора электронов, как и полоса поглощения «А» в ИК-спектре исследуемых образцов (см. выше). В связи с этим рассматриваемые сигналы в ЭПР-спектре также помечены как «А».

Отдельные фрагменты ЭПР-спектра облучённой матрицы $^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ более детально представлены на рисунке 4.22, а. Как можно заметить из рисунка 4.22а; экспериментальный ЭПР-спектр содержит, по крайней мере, четыре сигнала, отмеченных как «А» в областях магнитного поля 330–331.4 и 336.7–338.1 мТл. Из общих соображений, очевидно, что все рассматриваемые катион-радикалы $H_2^{12}C_3O^{+\bullet}$ имеют два протона. Это должно приводить к появлению в ЭПР-спектре сигнала дублета дублетов, который вырождается в сигнал триплета в случае магнитной эквивалентности этих протонов (структуры **I** и **II**, см. пункт 4.3.1). Эти две структуры можно исключить из рассмотрения, поскольку в исследуемых ЭПР-спектрах не обнаруживается явный сигнал в центре, соответствующий центральной компоненте ($M_I = 0$) триплетного сигнала. Следовательно, в наблюдаемой экспериментально структуре протоны должны быть магнитно-неэквивалентны. Необходимо отметить, что общая протяжённость сигнала от двух магнитно-неэквивалентных протонов (сумма констант СТВ), согласно данным квантово-химических расчётов (см. таблицу 4.7), для заряженного комплекса **VI** и катион-радикала $Z-HCCNCO^{+\bullet}$ **IVб** существенно меньше, чем экспериментально-наблюдаемое суммарное расщепление компонент «А» (примерно 7 мТл). С другой стороны, общая протяжённость сигнала для изомера $HCCCHO^{+\bullet}$ **III** значимо превосходит экспериментально-наблюдаемую величину (кроме того, катион-радикал $HCCCHO^{+\bullet}$ является высокоэнергетическим изомером, поэтому его образование кажется маловероятным, см. пункт 4.3.1). Таким образом, наиболее подходящим кандидатом из

рассматриваемых структур для объяснения наблюдаемых сигналов «А» является катион-радикал $E-HCCNCO^{+\bullet}$ IVa. Для проверки этого предположения, а также определения экспериментальных параметров тензора СТВ, в работе проведено моделирование в рамках анализа анизотропных спектров макроскопически неупорядоченных систем (поликристаллов).

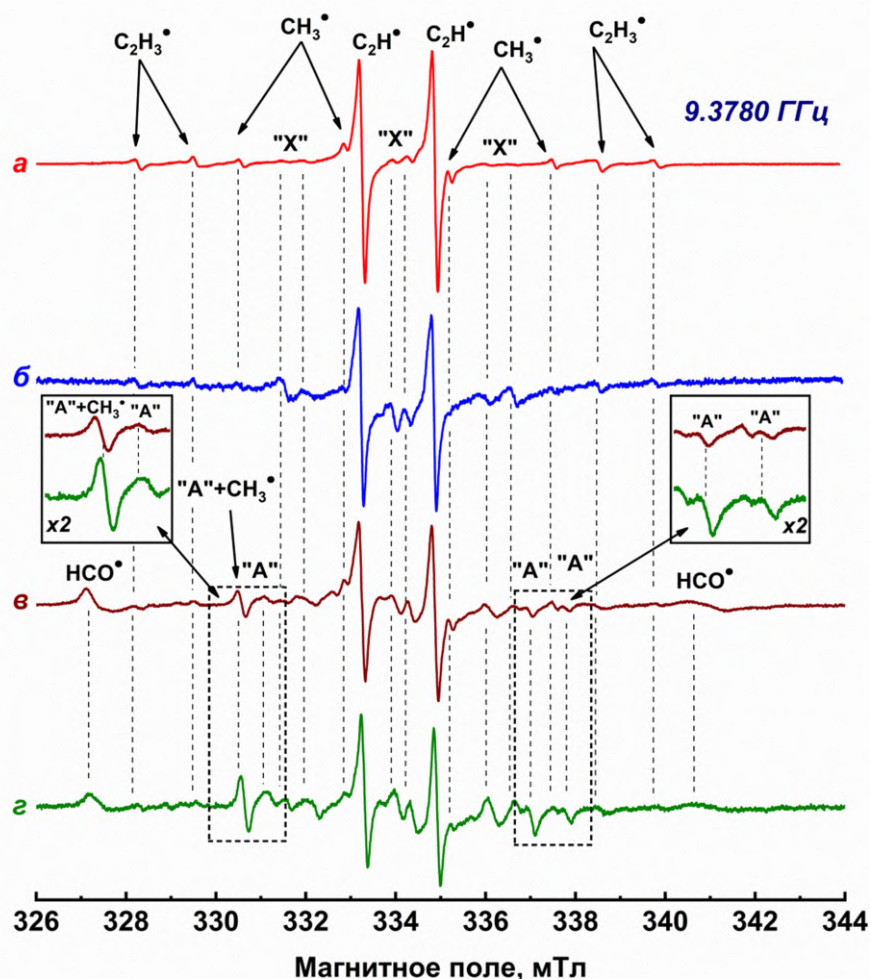


Рисунок 4.21. ЭПР-спектры облучённых образцов $^{12}C_2H_2/Ar$ 1:1000 (а), $^{12}C_2H_2/CFCl_3/Ar$ 1:1:1000 (б), $^{12}C_2H_2/CO/Ar$ 1:3:1000 (в) и $^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ 1:3:1:1000 (г). Сигналы парамагнитных продуктов радиолитического распада ацетилена отмечены как «X», а сигналы, отнесённые к катион-радикалу, образующемуся из комплекса $C_2H_2 \cdots CO$, отмечены как «А» (см. текст).

Следует отметить, что присутствие сигналов от многих парамагнитных соединений, некоторые из которых нельзя отнести однозначно (см. текст выше), затрудняет моделирование. Для упрощения процедуры моделирования и увеличения её надёжности область ЭПР-спектра, для которой проводилось моделирование, была

ограничена наиболее информативными областями, и, в частности, из неё исключена центральная часть спектра между 332 и 336 мТл. При моделировании не учитывался вклад сигналов $C_2H_3^{\cdot}$ и CH_3^{\cdot} радикалов, имеющих очень малую интенсивность. Сигналы парамагнитных продуктов радиолиза ацетилена «X» в рассматриваемой области ЭПР-спектра были взяты из экспериментального ЭПР-спектра облучённого образца $C_2H_2/CFCl_3/Ar$ (см. рисунок 4.22, г). Результат моделирования экспериментального ЭПР-спектра суммой сигналов «А» (модель, предполагающая наличие двух магнитно-неэквивалентных протонов с варьируемыми параметрами g-тензора и тензора СТВ, а также ширины линии) и «X» представлен на рисунке 4.22, б, а модель «А» отдельно от сигналов «X» – на рисунке 4.22, в. Параметры тензора СТВ для сигнала «А», полученные в результате моделирования указаны на рисунке 4.22 (полный набор параметров приведён в таблице В7 Приложения В). Сравнивая полученные значения с результатами квантово-химических расчётов для катион-радикала IVa (см. таблицу 4.7), можно отметить удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом (в пределах 20–25 %), что представляется приемлемым с учётом погрешностей расчёта и влияния среды на параметры СТВ. При этом необходимо подчеркнуть, что согласие параметров, извлечённых из моделирования экспериментального спектра с расчётными параметрами для остальных структур гораздо хуже.

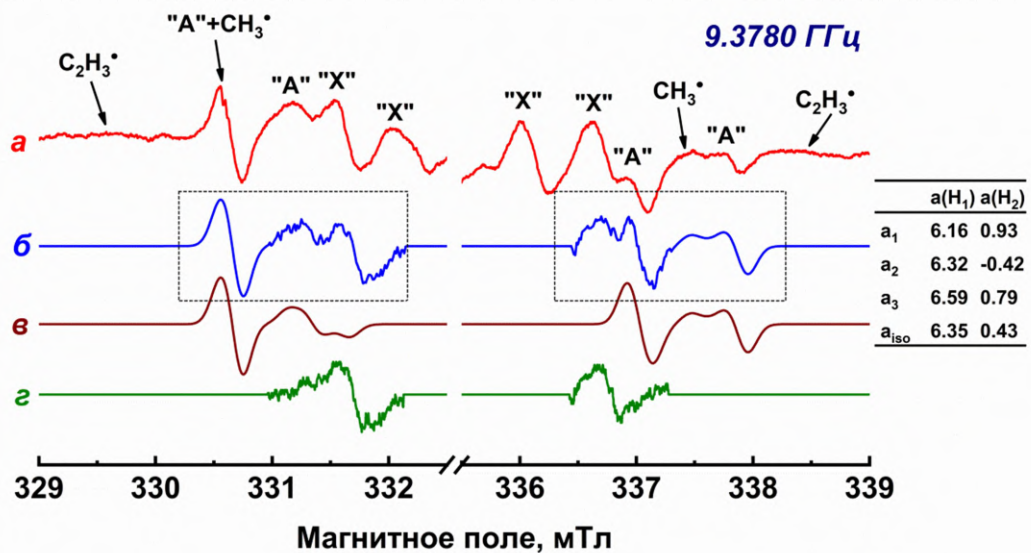


Рисунок 4.22. ЭПР-спектр облучённого образца $^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ 1:3:1:1000 (а), сумма спектров в и г (б), модель, описывающая сигнал «А» (в) и сигналы парамагнитных продуктов радиолиза ацетилена «X», извлечённые из ЭПР-спектра

матрицы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$ 1:1:1000 (г). Параметры тензора СТВ, полученные в результате моделирования сигнала «А», представлены в таблице в правой части рисунка. Область магнитного поля, в рамках которой проводилось моделирование, отмечена прерывистыми линиями.

Дополнительные свидетельства того, что сигнал «А», вероятнее всего, принадлежит катион-радикалу $\text{E-NCCNCO}^{+\bullet}$, дают результаты ЭПР-экспериментов по фотолизу облучённых образцов. Как можно заметить из рисунка 4.23, фотолиз облучённой матрицы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$ 1:3:1:1000 излучением с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм приводит к заметным изменениям ЭПР-спектра: при фотолизе уменьшается интенсивность сигнала NCO^\bullet радикалов (это согласуется с данными ИК-спектроскопии, демонстрирующими заметную фоточувствительность NCO^\bullet к излучению в видимом диапазоне [228]), а также интенсивность сигнала «А». Для полуколичественных оценок в качестве «внутреннего стандарта» использовался сигнал $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикалов, интенсивность которого не меняется при фотолизе видимым светом (в согласии с данными ИК-спектроскопии, см. пункт 4.3.2). Кроме того, наблюдается появление новых сигналов (на рисунке 4.23 отмечены как «Б»), которые могут соответствовать аналогичным фотоиндуцированным полосам поглощения «Б», зарегистрированными в ИК-спектре (см. пункт 4.3.2). Первая компонента сигнала «Б» появляется в низкопольном регионе (328.4 мТл), а вторая (более широкая) компонента – появляется в центре ЭПР-спектра (333.4 мТл) и перекрывается с сигналом, присутствующим в ЭПР-спектре образца до фотолиза и предположительно отнесённым к сигналу парамагнитных продуктов радиолиза ацетилена «Х». Необходимо подчеркнуть, что сигналы «Б» возникают в результате фотохимических реакций именно продуктов радиолиза комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$, а не CFCl_3 , поскольку в результате аналогичных манипуляций (радиолиз и последующий фотолиз излучением с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм) с образцами $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$ не наблюдается сигналов «Б» (см. рисунок В3 Приложения В).

Расстояние между зарегистрированными компонентами сигнала «Б» (328.4 и 333.4 мТл) составляет 5.0 мТл. При этом в высокопольной части спектра не наблюдается отчётливого сигнала с близкой интенсивностью. Если бы указанный сигнал представлял собой дублет, то это означало бы, его центр находится при 330.9 мТл, а величина g-фактора существенно больше g_e , что практически невероятно для органического

радикала. Можно предположить, что фотоиндуцированный сигнал представляет собой триплет (два магнитно-эквивалентных протона) с общей протяжённостью около 10 мТл, однако высокопольная компонента трудно различима в экспериментальном спектре из-за существенного уширения при условии анизотропии как тензора СТВ, так и g-тензора. Такая интерпретация отвечает частице с двумя эквивалентными протонами, для которых константа СТВ составляет ~ 5 мТл, что согласуется с ожидаемой величиной для катион-радикала H_2CCCO^+ I (см. таблицу 4.7). Действительно, при внимательном анализе в высокопольной части спектра после фотолиза обнаруживается широкий малоинтенсивный сигнал. Оптимизированный модельный спектр продукта фотолиза и полученные значения компонент тензора СТВ представлены на рисунке 4.23 (полный набор параметров приведён в таблице В7 Приложения В). Полученные значения находятся в достаточно хорошем согласии с данными квантово-химических расчётов для изомера I (см. таблицу 4.7), в связи с чем сигнал «Б» в зарегистрированных ЭПР-спектрах был отнесён к катион-радикалу H_2CCCO^+ .

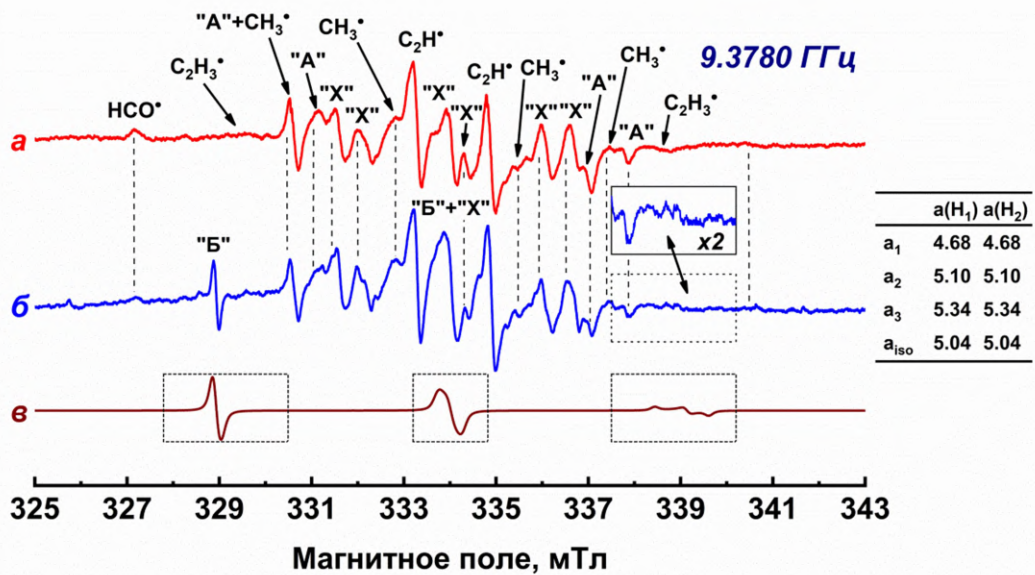


Рисунок 4.23. ЭПР-спектры матрицы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{CFC}_3/\text{Ar}$ 1:3:1:1000, иллюстрирующие эффект радиолиза образца в течение 15 мин (а), последующего фотолиза образца излучением с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм в течение 75 мин (б), а также модель, описывающая сигнал «Б» (в). Спектры (а) и (б) нормированы на высоту сигнала $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикалов. Параметры тензора СТВ, полученные в результате моделирования сигнала «Б», представлены в таблице в правой части рисунка. Область магнитного поля, в рамках которой проводилось моделирование, отмечена прерывистыми линиями.

4.3.3 Обсуждение теоретических и экспериментальных результатов

Полученные в этой работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ключевым интермедиатом, возникающим в результате радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ в матрице аргона, является катион-радикал E- $HCCNCO^{+\bullet}$ (**IVa**). Спектроскопические данные в пользу приведённого отнесения, представленные выше, подкрепляются также расчётными и экспериментальными аргументами как термодинамического, так и кинетического характера. Действительно, катион-радикал E- $HCCNCO^{+\bullet}$ отвечает достаточно глубокому минимуму на ППЭ, а его преобразование в другие изомеры связано с преодолением сравнительно высоких энергетических барьеров (см. рисунок 4.17). Кроме того, фрагментация E- $HCCNCO^{+\bullet}$ на $C_3O^{+\bullet}$ и H_2 или $HC_3O^{+\bullet}$ и H^\bullet является сильно эндотермичной (см. пункт 4.3.1). С кинетической точки зрения можно отметить, что накопление катион-радикала начинается при сравнительно малых поглощённых дозах и сопровождается появлением C_2H^- аниона (см. пункты 4.2.2 и 4.2.3), который, вероятнее всего, образуется в результате захвата электрона C_2H^\bullet радикалом (один из ключевых продуктов радиолиза ацетилена, см. раздел 3.1). Образование C_2H^- аниона явно указывает на радиационно-индуцированное разделение зарядов в изучаемом образце, в котором комплекс выступает в качестве акцептора положительного заряда. С увеличением поглощённой дозы катион-радикал $H_2C_3O^{+\bullet}$ накапливается и начинает конкурировать с радикалом C_2H^\bullet в процессе рекомбинации с электронами, что объясняет наличие максимума в накоплении $H_2C_3O^{+\bullet}$ при степени конверсии исходного комплекса примерно 10 % (см. рисунок 4.10). Кроме того, добавление в систему акцептора электронов приводит к заметному увеличению выхода циклопропенона при сравнительно продолжительных временах облучения (см. рисунок 4.18). Это можно объяснить тем, что при сравнительно больших поглощённых дозах в системе с акцептором электронов успевает накопиться большее количество катион-радикала E- $HCCNCO^{+\bullet}$ (за счёт захвата электронов акцептором), который, в силу своего молекулярного строения, при рекомбинации с электроном должен давать преимущественно циклопропенон (см. рисунок 4.16).

Говоря о структуре катион-радикала E- $HCCNCO^{+\bullet}$, следует отметить, что, согласно квантово-химическим расчётам (см. пункт 4.3.1), у этого катион-радикала самая короткая связь C=O среди всех изученных изомеров $H_2C_3O^{+\bullet}$ (включая заряженный комплекс), что коррелирует с наибольшим расчётным значением частоты

валентных C=O колебаний. С точки зрения молекулярного строения, катион-радикал E-HCCNCO⁺ имеет некоторое сходство с винильным радикалом [147], в котором один атом водорода Н[•] в CH₂ группе замещён девятиэлектронным фрагментом CO⁺. В подтверждение можно привести следующие соображения: наибольшее изотропное протонное СТВ в C₂H₃[•] радикале наблюдается для атома водорода, находящегося в позиции Н₁ изомера **IVa** (см. рисунок 4.16). Упомянутое значение составляет 6.59 мТл [226], что сопоставимо со значением величины СТВ для Н₁ в E-HCCNCO⁺ (6.35 мТл, см. рисунок 4.23). Для другого протона (Н₂ в структуре **IVa**) значения расщепления в C₂H₃[•] и E-HCCNCO⁺ соединениях намного меньше и составляют 1.38 и 0.43 мТл, соответственно, что позволяет отнести эти молекулы к радикалам σ-типа (распределение спиновой плотности изомера **IVa** приведено на рисунке В3 Приложения В) и может указывать на сходство в их реакционной способности.

Химическую эволюцию исходного комплекса C₂H₂⋯CO, протекающую после ионизации, можно рассматривать как пример низкотемпературной кинетически-контролируемой синтетической последовательности реакций с «замороженным» метастабильным состоянием. Как показывают квантово-химические расчёты (см. пункт 4.3.1), заряженный комплекс (C₂H₂⋯CO)⁺ (**VI**) может практически безбарьерно превращаться в изомер Z-HCCNCO⁺ (**IVб**). Однако в экспериментах по матричной изоляции отсутствуют убедительные свидетельства образования структуры **IVб**. С одной стороны, это может означать, что энергия, получаемая комплексом C₂H₂⋯CO в результате ионизации, достаточно большая, чтобы преодолеть относительно низкий барьер изомеризации **IVб** → **IVa** (1.71 ккал моль⁻¹, см. рисунок 4.17); с другой стороны, можно предположить вовлечение туннелирования в рассматриваемую реакцию изомеризации. В результате этого система переходит в т.н. «замороженное» состояние **IVa**, дальнейшая химическая эволюция из которого существенно затруднена довольно высокими барьерами реакций (более 12 ккал моль⁻¹), что и наблюдается экспериментально. Кинетические профили (см. пункт 4.2.2) и эффект введения акцептора электронов (см. пункт 4.3.2) указывают на то, что, вероятнее всего, нейтральные продукты радиолитического распада комплекса C₂H₂⋯CO образуются в результате эволюции нейтральных возбуждённых состояний, которые получаются в результате рекомбинации катион-радикалов E-HCCNCO⁺ с электронами. Следует отметить, что в этой работе не получено убедительных свидетельств протекания катион-радикальных

трансформаций **IVa** в **I**, **II** или **III**, предсказанных теоретически (см. пункт 4.3.1), без воздействия света. Однако фотолиз облучённых матриц излучением с длиной волны 400–445 нм, приводит к перегруппировке E-HCCNCO⁺ (**IVa**) в изомер H₂C₃O⁺ (**I**). С точки зрения затрачиваемой энергии такая реакция возможна: высота барьера перегруппировки составляет примерно 1.73 эВ, рассчитанная на ППЭ основного дублетного состояния, в то время как энергия излучения, используемого для фотолиза, составляет около 2.7 эВ. Однако детальный теоретический анализ ППЭ возбуждённых состояний катион-радикала, который может дать более детальную информацию о пути протекания такой реакции, является довольно ресурсоёмкой задачей и представляет собой интересный вызов для дальнейших исследований.

В заключение этого раздела следует отметить, что результаты данного исследования свидетельствуют о высокой значимости катион-радикала E-HCCNCO⁺ в качестве интермедиата радиационной химии C₂H₂⋯CO, который, вероятнее всего, играет ключевую роль в радиационно-химическом образовании изомеров H₂C₃O (а именно пропиналя и циклопропенона) и, возможно, более сложных соединений в смешанных льдах C₂H₂/CO при 10 К [71–73]. Другими словами, приведённые выше данные подчёркивают необходимость рассмотрения ионных каналов в радиационно-индуцированной эволюции льдов C₂H₂/CO, которая ранее обсуждалась исключительно с точки зрения нейтральных реакций [71–73].

Кроме того, опираясь на результаты этого исследования, можно предложить принципиально новый способ получения и стабилизации небольших катион-радикалов, которые сложно получить ионизацией соответствующей нейтральной молекулы в силу, например, её нестабильной природы. Этот способ заключается в получении и последующей радиационно-индуцированной ионизации подходящего межмолекулярного комплекса. При этом использование комбинации методов ИК и ЭПР-спектроскопии, а также высокоуровневых квантово-химических расчётов, позволяет выяснить уникальную информацию об электронной и молекулярной структуре, а также реакционной способности изучаемых катион-радикалов. Отдельно стоит выделить возможность протекания селективной матрично-контролируемой химии, свидетельства которой наблюдаются в проведённых экспериментах. Это указывает на то, что, в принципе, матричное окружение может играть ключевую роль в отборе определённого катион-радикала среди близких по энергии изомеров: в качестве

примера можно привести изомеры E-НССНСО⁺ и Z-НССНСО⁺, а также некоторые катион-радикалы углеводородов [149; 229]. Это потенциально может лежать в основе стереоселективной химии, протекающей при экстремально низких температурах, характерных для условий холодных космических сред. Таким образом, можно надеяться, что предложенная в этой работе стратегия получения и характеристики небольших органических катион-радикалов будет применяться к сравнительно широкому кругу систем, интересных как для астрохимии, так и физической органической химии.

4.4 Сравнительное обсуждение радиационной химии изолированных комплексов C₂H₂⋯H₂O и C₂H₂⋯СО

Как показано в этой работе, радиационно-химические превращения изолированного комплекса C₂H₂⋯H₂O протекают преимущественно по пути окисления C₂H₂ и, в конечном итоге, могут приводить к разрыву прочной межуглеродной связи в ацетилене. Таким образом, в результате радиолита комплекса C₂H₂⋯H₂O, изолированного в твёрдых низкотемпературных средах, формируются различные соединения, которые могут играть ключевую роль в физико-химической эволюции вещества в космосе. Следует отметить, что облучение до сравнительно больших поглощённых доз низкотемпературных смешанных льдов C₂H₂/H₂O приводит к образованию широкого набора сложных органических молекул, которые, вероятно всего, образуются в результате сложной последовательности химических реакций. Результаты данной работы дают информацию о том, каким образом могут получаться основные первичные продукты радиолита в системе C₂H₂/H₂O. В частности, радиационно-индуцированное окисление ацетилена кислородом из воды, протекающее в исследуемых модельных системах, может быть одним из источников винилового спирта, кетена, кетенильного радикала [230], и, вероятно, ацетальдегида, в межзвёздном пространстве, в котором существуют водные льды, содержащие молекулы ацетилена. Необходимо подчеркнуть, что, в принципе, химическая эволюция кетена в межзвёздном пространстве может приводить к образованию сложных органических молекул, таких как CH₃CHO, CH₃COOH и CH₃CONH₂ [66]. Виниловый спирт потенциально также может быть прекурсором сложных органических молекул во внеземных средах [109].

Радиационно-индуцированный разрыв межуглеродной связи в ацетилене, протекающий через образование кетена, инициирует метиленовую (карбеновую) химию. Как обнаружено в этой работе, кетен может диссоциировать на CO и CH₂ под действием ионизирующего излучения. Рассматривая дальнейшую судьбу метилена в смешанных низкотемпературных льдах C₂H₂/H₂O, можно предположить, что указанный карбен может реагировать с окружающими молекулами с образованием более сложных соединений (например, с водой с образованием метанола или с ацетиленом с образованием метилацетилена). Образование метанола по реакции метилена с водой может быть дополнительным источником CH₃OH в системе C₂H₂/H₂O. В более общем плане можно рассматривать химию метилена как потенциальный источник большого числа новых соединений в сложных смешанных льдах, содержащих как ацетилен и воду, так и другие компоненты. Таким образом, описание химических реакций, связанных с образованием метилена в низкотемпературных молекулярных льдах, представляет большой интерес для дальнейших модельных исследований.

Радиационная химия изолированного комплекса C₂H₂⋯CO, в отличие от химии комплекса C₂H₂⋯H₂O, связана с сохранением уже имеющегося углеродного скелета ацетилена. Более того, основными продуктами радиолиза комплекса C₂H₂⋯CO являются соединения C₃, т.е. наблюдается удлинение углеродной цепочки. В частности, среди этих соединений C₃ зафиксированы пропиаль и циклопропенон, образование которых ранее наблюдалось при радиолизе льдов C₂H₂/CO [71–73]. Таким образом, можно предположить, что и в межзвёздных льдах CO, содержащих C₂H₂, под действием ионизирующего излучения возможен синтез этих двух изомеров H₂C₃O изомеров. Необходимо отметить, что и пропиаль [231], и циклопропенон [232] были обнаружены в межзвёздном пространстве.

Кроме того, радиолиз изолированного комплекса C₂H₂⋯CO также приводит к образованию C₃O и HC₃O[•], оба эти соединения обнаружены в космосе [233; 234]. C₃O является продуктом «глубокого» радиолиза комплекса C₂H₂⋯CO и обладает заметной радиационной стойкостью в условиях матричной изоляции, что указывает на стабильность удлинённого скелета в условиях, приближенных к условиям межзвёздного пространства. В связи с этим, C₃O, по всей видимости, можно рассматривать в качестве своеобразной «конечной точки» радиационно-индуцированных превращений рассматриваемого комплекса в условиях матричной изоляции. Анализируя вероятные

пути дальнейших превращений C_3O в межзвёздном пространстве (в C_3O^+ , C_3 , C_3^{++} , HC_3O^+ и C_4^{++} [235]), можно рассматривать C_3O в качестве прекурсора углеродных структур. Следует отметить, что удлинённая углеродная цепь может сохраняться при продолжительном радиолизе и в дальнейшем приводить к образованию различных полимерных форм углерода.

Дополнительно в результате радиолиза изолированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ образуется пропадиенон (самый термодинамически стабильный H_2C_3O изомер), который, однако, до сих пор не был зарегистрирован в космосе. Образование H_2CCCO является ярким примером нарушения «принципа минимальной энергии», который утверждает, что наиболее термодинамически стабильный изомер должен быть наиболее распространён в межзвёздном пространстве [236]. Исходя из того, что пропадиенон не найден в межзвёздном пространстве, можно предположить, что скорее кинетические, а не термодинамические факторы контролируют образование и распад изомеров H_2C_3O . Иными словами, протекают реакции, которые способствуют образованию пропиналя и циклопропенона или деструкции пропадиенона, однако природа их пока не до конца ясна [237]. Поскольку радиолиз изолированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ приводит к образованию всех указанных H_2C_3O изомеров (пропиналь, циклопропенон и пропадиенон), отсутствие свидетельств образования пропадиенона в межзвёздном пространстве нельзя объяснить особенностями радиационной химии системы C_2H_2/CO . Таким образом, следует обратить внимание на реакции, которые обуславливают более эффективное разрушение H_2CCCO . В частности, газофазное присоединение водорода к H_2CCCO , приводящее к его деструкции, как ожидается, является безбарьерным и экзотермическим процессом [237].

В заключение этой главы можно сопоставить радиационно-химические превращения изолированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ и соответствующие превращения, протекающие в низкотемпературных смешанных льдах C_2H_2/CO [71–73]. С точки зрения радиационной химии можно увидеть некоторое условное сходство между льдами на основе CO (матрицы CO , допированные ацетиленом) и исследуемыми в этой работе низкотемпературными матрицами твёрдых благородных газов. Это следует из того, что, во-первых, молекула CO (как и атомы благородных газов) довольно устойчива к фотолизу и радиолизу, и, во-вторых, базовые физические свойства, играющие значимую роль в радиационной химии (ЭИ и поляризуемость), молекулы CO похожи на таковые

для атома криптона [2]. Как было отмечено ранее, в облучённых льдах C_2H_2/CO обнаружены такие соединения, как $HCCCHO$, $\eta\text{-}H_2C_3O$, HCO и $HCCC_2H_3$, а H_2CCCO , C_3O , C_5O и C_3O_2 отнесены предварительно (впрочем, три последних соединения обнаружены в облучённых льдах чистого CO [238], поэтому роль ацетилена в их образовании является спорной). Кроме $HCCC_2H_3$, C_5O и C_3O_2 (которые не могут получиться в результате радиолиза изолированного комплекса $C_2H_2\cdots CO$ в силу атомного баланса) все продукты, найденные в облучённых льдах C_2H_2/CO , обнаружены в облучённых низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов. Особо стоит отметить пропандиенон, полосы поглощения которого в ИК-спектре предположительно идентифицированы в облучённых льдах C_2H_2/CO [71], однако данные масс-спектрометрии показали, что H_2CCCO в этих условиях не образуется [72; 73]. Отсутствие пропандиенона в облучённых льдах C_2H_2/CO при его наличии в облучённых матрицах, по-видимому, связано с тем, что радиолиз льдов приводит к существенно более высокому выходу атомов $H\cdot$, чем радиолиз матриц, а атомы водорода, как отмечено выше, могут способствовать весьма эффективной деструкции пропандиенона [237]. Другое возможное объяснение заключается в том, что пропандиенон может быть нестабилен в условиях масс-спектрометрического анализа. Тем не менее, довольно высокие выходы H_2C_3O изомеров в матрицах твёрдых благородных газов на начальных стадиях радиолиза демонстрируют значимую роль «синтетической» радиационной химии молекулярной пары C_2H_2/CO в радиационно-индуцированной эволюции льдов, содержащих C_2H_2 и CO . Отдельно стоит отметить, что ранее радиационно-химические превращения во льдах C_2H_2/CO рассматривались с учётом только каналов реакций с участием нейтральных частиц [71–73]. Это, в частности, связано с существенными трудностями стабилизации и идентификации заряженных интермедиатов при исследовании радиационной химии межзвёздных льдов. Обнаруженный в этой работе катион-радикал $E\text{-}HCCCHO^+$, который, как можно полагать, играет ключевую роль на пути образования продуктов радиолиза комплекса $C_2H_2\cdots CO$, демонстрирует важность рассмотрения ионных каналов при анализе радиационно-индуцированных превращений в межзвёздных льдах.

5 Радиационно-химические превращения изолированных молекул ацетальдегида

Как указывалось в главе 1, фотохимия ацетальдегида и кетена в газовой фазе изучена довольно подробно, а данные по фотохимическим или радиационно-химическим превращениям этих молекул в конденсированных средах намного более скудные. Ацетальдегид, кетен и виниловый спирт предположительно, могут играть важную роль в предбиологическом синтезе вещества в межзвёздных льдах под действием ионизирующего излучения. Учитывая, что единственным стабильным (и легко доступным для экспериментальных исследований) соединением в этом ряду является ацетальдегид, причём виниловый спирт «связан» с ацетальдегидом через таутомерию, а кетен – через процессы гидрирования и дегидрирования [65], в этой главе основной упор сделан на анализ механизмов радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул ацетальдегида. Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [239].⁸

5.1 Спектроскопия и радиолит образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$

В ИК-спектрах необлучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ и $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}; 1:1000$) обнаружены характерные полосы поглощения изолированных молекул ацетальдегида, положения максимумов которых хорошо согласуются с данными газовой фазы [141; 240], предыдущими работами по матричной изоляции ацетальдегида [120; 121; 241], а также результатами квантово-химических расчётов [242] (см. таблицу 5.1).

⁸ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Zasimov P.V., Sanochkina E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of acetaldehyde molecules at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Т. 24. – №. 1. – С. 419–432 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Засимова П.В. в работе составляет 50 %).

Таблица 5.1. Максимумы полос поглощения (см^{-1}) ацетальдегида.

Предположительные отнесения выделены курсивом.

Отнесение	Ne	Ar	Kr	Xe	Газовая фаза [240]
CH₃CHO					
<i>2ν₄</i>	3481.5	3463.3	3462.4	3452.0	3480
<i>ν₁</i> (CH ₃ d-вал.)	3028.6 3016.9	3022.8	3018.6 3013.2	3006.6	3014
<i>ν₁₁</i> (CH ₃ d-вал.)	2982.8 2964.8	2961.8	2967.9 2952.9	2959.4 2956.3	2968 2964
<i>ν₂</i> (CH ₃ s-вал.)	2938.6 2935.9 2926.4 2922.0	2921.8	2923.5 2913.5	2912.1	2923
<i>2ν₆</i>	2832.6	2840.6	2833.9	2823.7 2821.3	2830
<i>ν₅+ν₆</i>	2816.7	2817.0	2814.1 2811.2	2804.5	2809
<i>ν₅+ν₇/ν₇+ν₁₂</i>	2753.5	2751.1	2751.0 2745.7	2743.1 2731.2	–
<i>ν₃</i> (C–H вал.)	2728.3 2719.8 2716.3	2736.2	2730.2 2724.8	2716.6 2713.7	2716
<i>2ν₉</i>	1758.8	1748.5	1774.1	1762.0	–
<i>ν₄</i> (C=O вал.)	1738.1	1727.2	1740.8 1732.6 1724.1	1735.6	1743
<i>ν₅</i> (CH ₃ d-деф.)	1437.3 1433.9 1431.2 пл.	1431.6 1427.0	1428.7 1424.1	1423.6	1441
<i>ν₆</i> (C–H деф.)	1399.4	1398.9	1404.0 1394.8	1398.0 1384.2	1395
<i>ν₇</i> (CH ₃ s-деф.)	1356.7 пл. 1353.7 1349.0	1354.1 1348.8 1345.9	1349.6 1346.4	1345.5	1352
<i>ν₈</i> (C–C вал.)	1118.7 1114.9	1111.3	1118.8 1112.7 1109.9	1116.1	1114
<i>ν₉</i> (CH ₃ маятн.)	876.4 873.6 пл.	871.3	887.9	882.2	867
<i>ν₁₄</i> (C–H деф.)	767.4	772.4	771.3 769.4	765.7	764
<i>ν₁₀</i> (ССО деф.)	513.0 пл. 509.5	509.9 пл. 505.9	516.9 515.0 510.5 505.4	515.5 512.6 508.6 пл.	509

Продолжение Таблицы 5.1.

CD₃CDO					
$2\nu_4$	3453.8	3436.1	3446.2	3436.8	3457
ν_1 (CD ₃ d-вал.)	2273.1 2270.8 2265.3	2267.3	2265.4 пл. 2263.1 2260.5	2257.1	2262
ν_{11} (CD ₃ d-вал.)	2234.3 2206.7	2219.4	2223.9 2213.4 2207.9	2215.3	2223
$\nu_6+\nu_{12}$	–	–	2195.0	2200.8	–
ν_2 (CD ₃ s-вал.)	2131.7 2129.0 2124.4 пл.	2127.6	2129.9 пл. 2125.5 2122.3	2118.6	2125
$2\nu_{12}$	2099.4	2104.9 2099.0 2093.6	2100.4 2094.9	2086.6	–
$\nu_6+\nu_8/\nu_6+\nu_{13}$	2085.3 2081.4	2085.4 2070.9	2086.1 2081.5 2079.6	2073.9 2069.4	–
ν_3 (C–D вал.)	2061.8 2054.7 2047.8	2063.3 2053.7	2065.2 2057.0	2049.3	2054
$\nu_8+\nu_{13}$	1897.1 1895.3	1895.1	1907.5 1895.6 1892.4	1899.2 1892.2	–
ν_4 (C=O вал.)	1736.1 1731.5 пл. 1728.3 1722.0	1730.0 пл. 1726.9 1723.3 1721.3 1719.2	1732.0 1727.9 пл. 1725.1 1721.1 1716.9	1726.9 1723.3 пл. 1715.5	1735
ν_6 (C–D деф.)	1154.0 1147.7	1152.3 1147.9 1143.5	1157.0 1150.5 1145.8 1140.6	1152.5 1142.9	1151
ν_{12} (CD ₃ d-деф.)	1049.6 1047.9 1046.0 пл.	1044.7	1044.8 пл. 1042.6 1037.1	1040.3	1047
ν_7 (CD ₃ s-деф.)	1028.7 1026.8 пл. 1024.7 пл.	1024.0	1022.5	1019.3	1029
ν_{13} (CD ₃ маятн.)	950.6 947.7	947.2	948.2 947.9	947.9	–
ν_8 (C–C вал.)	940.6	941.1 938.6	941.2 937.4	939.2 936.8 пл.	938
ν_{10} (CCO деф.)	443.4 436.6	440.6 436.1 433.4	443.5 441.4 436.8 432.8	442.2 439.7 436.2	436

пл. – плечо полосы.

Облучение образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ приводит к разложению изолированных молекул CH_3CHO и образованию продуктов радиолиза ацетальдегида (см. рисунок 5.1). В ИК-спектрах облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ обнаружены полосы поглощения CO , CH_4 , H_2CCO , $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, CH_2CHOH , CH_3CO^* , CH_3^* , HCCO^* и CCO^* (см. таблицу 5.2). Кроме того, зарегистрированы малоинтенсивные сигналы HCO^* (1866.2 ; 1863.0 ; 1862.3 , 1859.9 и 1858.6 , 1856.9 см^{-1} в Ne , Ar , Kr и Xe , соответственно) [79; 189; 228] и полосы поглощения Ar_2H^+ , Kr_2H^+ и Xe_2H^+ в соответствующих матрицах [144].

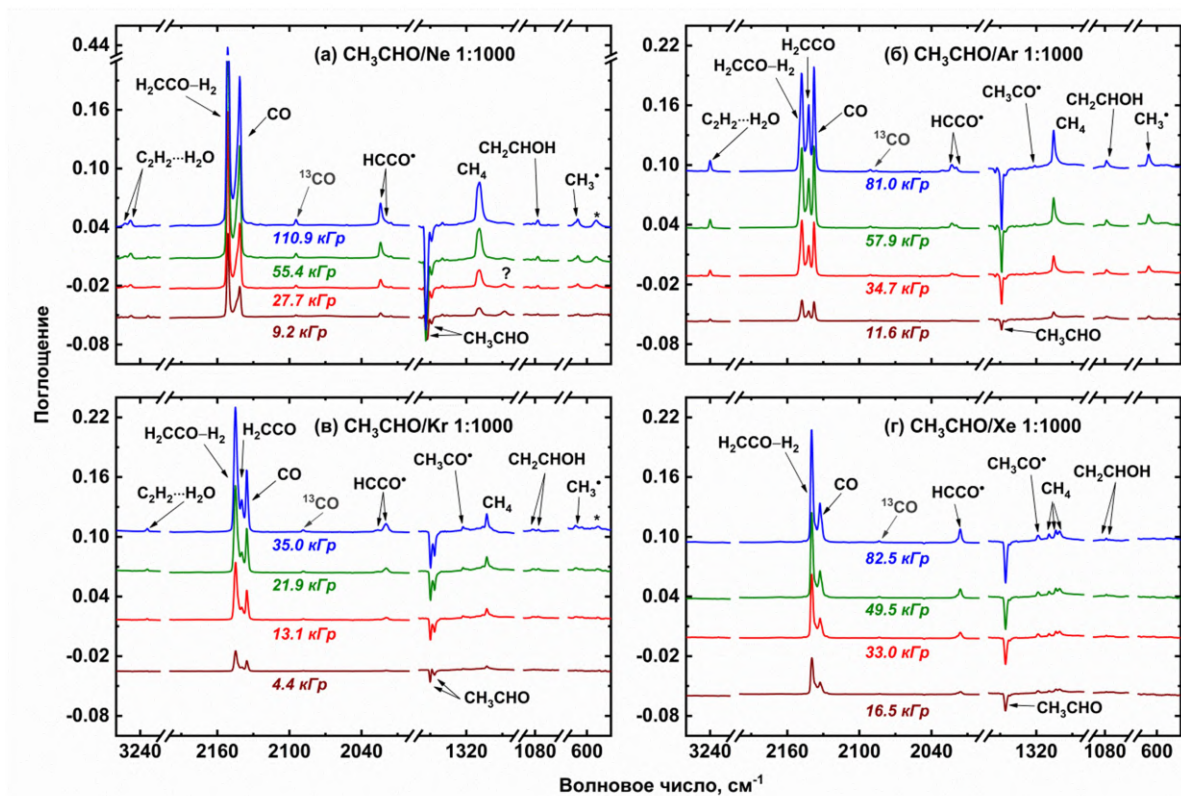


Рисунок 5.1. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие эффект радиолиза образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ 1:1000: $\text{Ng} = \text{Ne}$ (а), Ar (б), Kr (в) и Xe (г). В Xe полоса поглощения $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ перекрывает полосу поглощения H_2CCO . Полосы поглощения внеплоскостных маятниковых колебаний $\text{C}=\text{O}$ в молекуле кетена, которые могут принадлежать как H_2CCO , так и $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, отмечены звёздочками. В случае Ne интенсивность полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ могут вносить вклад как H_2CCO , так и $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ (см. текст). Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при 1288.3 см^{-1} (Ne) отмечена знаком вопроса.

В результате радиолиза образцов $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ образуются CO , CD_4 , D_2CCO , $\text{D}_2\text{CCO}-\text{D}_2$, $\text{C}_2\text{D}_2\cdots\text{D}_2\text{O}$, CD_2CDOD , $\text{CD}_3\text{CO}^\bullet$, CD_3^\bullet , DCCO^\bullet и CCO (см. таблицу 5.2). Дополнительно зафиксированы следы DCO^\bullet (1925.7; 1917.7; 1910.4 и 1907.4 cm^{-1} в Ar, Kr и Xe) [189] и полосы поглощения Ar_2D^+ (643.0 cm^{-1}), Kr_2D^+ (770.4 и 605.9 cm^{-1}) и Xe_2D^+ (750.7, 634.2 и 516.3 cm^{-1}) [144]. ИК-спектры облучённых матриц $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ представлены на рисунке 5.2.

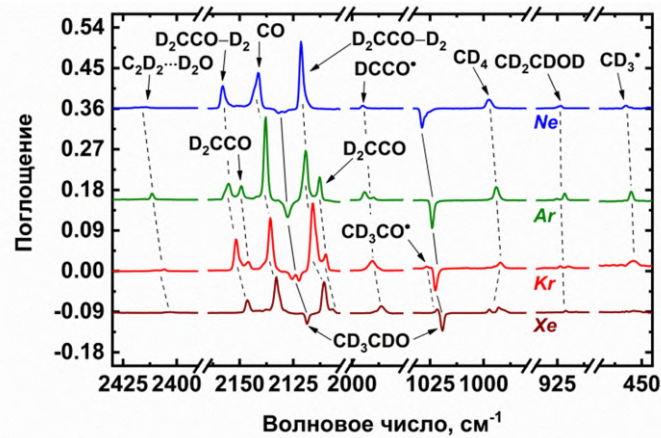


Рисунок 5.2. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие эффект радиолиза образцов $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ 1:1000 ($\text{Ng} = \text{Ne}$, Ar , Kr или Xe). Спектры соответствуют максимальной дозе, достигнутой в каждом эксперименте. В Ar сигнал $\text{CD}_3\text{CO}^\bullet$ радикала маскируется полосой поглощения CD_3CDO . В случае Ne в интенсивность полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в молекуле кетена могут вносить вклад как D_2CCO , так и $\text{D}_2\text{CCO}-\text{D}_2$ (см. текст).

Таблица 5.2. Максимумы полос поглощения основных продуктов радиолиза ацетальдегида. Предположительные отнесения выделены курсивом.

Соединение	Отнесение	Ne ^a	Ar	Kr	Xe
CH₃CHO					
CO [164; 243]	ν_1 (C≡O вал.)	2143.6 пл. 2141.3	2137.9	2135.6	2133.0 2131.0 пл.
CH ₄ [165]	ν_3 (CH ₄ d-вал.) ν_4 (CH ₄ d-деф.)	3036.3 1309.0	3032.0 1305.6	3025.0 1306.4 1303.0	3020.1 1309.4 1303.7 1300.6
H ₂ CCO [163; 243]	ν_1 (CH ₂ s-вал.) ν_2 (C=O вал.) ν_3 (CH ₂ ножн.) ν_8 (CH ₂ маятн. из плоск.) ν_9 (C=O маятн. из плоск.)	3069.4 2151.3 1386.5 592.2 528.3	3063.0 2142.2	3054.9 2139.7	3052.5 2136.7
H ₂ CCO–H ₂ ^б	ν_1 (CH ₂ s-вал.) ν_2 (C=O вал.) ν_3 (CH ₂ ножн.) ν_8 (CH ₂ маятн. из плоск.) ν_9 (C=O маятн. из плоск.)	3079.3 3076.7 2151.3 1386.5 592.2 528.3	3071.7 2148.0 1380.9 525.5	3066.5 3063.9 2145.0 1378.2 590.7 522.4	3056.2 2139.8 1374.8 590.8
C ₂ H ₂ …H ₂ O ^б [155]	ν_3 (C–H а-вал.) ^г ν_5 (C–H а-деф.)	3252.2 3248.2	3240.0 785.8	3234.1 783.1	–
CH ₂ CHOH [114; 242]	ν_9 (смеш.) ν_{12} (H ₂ C=C из плоск.)	1077.7 823.6 818.0	1078.8 816.8 813.7	1082.1 1077.2 816.4 811.1	1078.9 812.8
CH ₃ CO [•] [242–244]	ν_9 (C≡O вал.) ^д ν_{11} (CH ₃ деф.)	1884.3 1326.0	1874.9 1837.7 1321.2	1886.2 1849.7 1322.7	1880.7 1844.4 1318.6
CH ₃ [•] [243; 245]	ν_2 (CH ₃ из плоск.)	610.0 пл. 607.6	607.1	609.5 604.2	602.9
HCCO [•] [142]	ν_2 (CCO а-вал.)	2024.3 2019.5 пл. 2015.8	2030.8 2023.2 2019.4	2026.2 2019.7	2018.9 2016.2 2013.7
CCO [246]	ν_1 (CO вал.)	1972.9	1973.5	1970.5	1965.9

Продолжение Таблицы 5.2.

CD₃CDO					
CO [164; 243]	ν_1 (C≡O вал.)	2143.6 пл. 2141.2	2137.9	2135.7	2132.9 2131.0 пл.
CD ₄ [247]	ν_4 (CD ₄ d-деф.)	997.5	994.1	997.7 995.0 пл. 992.2 пл.	997.3 992.9 пл. 990.0 пл.
D ₂ CCO [163; 243]	ν_1 (CD ₂ s-вал.) $\nu_3+\nu_4$ ν_2 (C=O вал.) ν_3 (CD ₂ ножн.) ν_8 (CD ₂ маятн. из плоск.) ν_9 (C=O маятн. из плоск.)	2266.1 2158.0 2121.4 <i>1229.1</i> <i>543.1</i> <i>434.8</i>	2260.0 2149.3 2112.7	2252.1 <i>2146.0</i> 2109.9 <i>431.2</i>	<i>2250.4 пл.</i> 2106.8
D ₂ CCO–D ₂ ⁶	ν_1 (CD ₂ s-вал.) $\nu_3+\nu_4$ ν_2 (C=O вал.) ν_3 (CD ₂ ножн.) ν_8 (CD ₂ маятн. из плоск.) ν_9 (C=O маятн. из плоск.)	2271.1 2158.0 2121.4 <i>1229.1</i> <i>543.1</i> <i>434.8</i>	2264.2 2155.2 2119.2 <i>1229.2</i> <i>542.0</i> <i>431.6</i>	2262.5 2151.7 2115.9 <i>1228.1</i> <i>538.7</i> <i>434.6</i>	2255.7 2146.4 2110.7 <i>1225.7</i> <i>537.2</i> <i>429.9</i>
C ₂ D ₂ ...D ₂ O ^B [155]	ν_3 (C–D а-вал.) ν_5 (C–D а-деф.)	2419.3 2416.6 2414.3	2411.5 585.1	2405.8 584.5 <i>581.5</i>	2405.2 2402.9
CD ₂ CDOD [114]	ν_9 (смеш.) ν_{12} (D ₂ C=C из плоск.)	923.4 650.5	925.2 921.5 650.0 пл. 648.4	923.6 919.9 648.1 646.6	921.1 916.2 645.5
CD ₃ CO [*] [243; 244]	ν_9 (C≡O вал.) ν_{11} (CH ₃ деф.) ν_{12} (CCD деф.)	–	<i>1866.7 пл.</i> <i>1859.5</i> 1856.0 1024.6	1864.3 1026.4 896.1 891.8	1861.2 1021.7 893.1
CD ₃ [*] [243; 245]	ν_2 (CD ₃ из плоск.)	457.5	454.9	454.0	453.8
DCCO [*] [142]	ν_2 (CCO а-вал.)	1995.1 1992.0	1994.1 1990.0	1990.5 1987.4 пл.	1989.2 пл. 1986.4
CCO [246]	ν_1 (CO вал.)	1973.1	1973.9	1969.8	<i>1966.0</i>

^a В Ne как H₂CCO, так и H₂CCO–H₂ (D₂CCO/D₂CCO–D₂) могут вносить вклад во все найденные ИК-полосы поглощения, кроме симметричных валентных колебаний CH₂ (CD₂) в молекуле кетена (см. текст), в связи с чем в таблице приведены одни и те же значения максимумов полос поглощения H₂CCO/H₂CCO–H₂ (D₂CCO/D₂CCO–D₂) в Ne; ⁶ См. пункт 4.1.2; ^B См. пункт 4.1.1; [†] Ферми-резонанс с комбинационной модой $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$; [‡] Ферми-резонанс с обертоном и комбинационной модой колебаний [244]. пл. – плечо полосы; плоск. – плоскость; смеш. – смешанная мода колебаний.

Анализ ИК-спектров, представленных на рисунках 5.1 и 5.2, позволяет сделать предварительные заключения о влиянии среды на наблюдаемые радиационно-химические превращения ацетальдегида.

Во-первых, матрица оказывает влияние на соотношение «невозмущённого» (H_2CCO и D_2CCO) и «возмущённого» ($\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ и $\text{D}_2\text{CCO}-\text{D}_2$) кетена, образующегося в результате радиолитического распада ацетальдегида (идентификация соответствующих полос поглощения обсуждается в пункте 4.1.2). Как видно из рисунков 5.1 и 5.2, отношение «невозмущённого» кетена к «возмущённому» кетену заметно возрастает от Хе к Аг. В матрице неона, однако, большинство полос поглощения кетена не демонстрируют характерного расщепления, наблюдаемого в других матрицах, но для симметричных валентных колебаний CH_2 (CD_2) в молекуле кетена такое расщепление обнаруживается. Это позволяет предположить, что в неоне кетен также образуется в двух формах, причём соотношение «возмущённого» и «невозмущённого» кетена в неоне и аргоне сопоставимо. Однако для большинства полос поглощения кетена в Не возмущение оказывает слабое влияние на частоту соответствующего колебательного перехода, в связи с чем полосы поглощения возмущённого и невозмущённого кетена перекрываются. При этом ранее (см. пункт 4.1.2) было продемонстрировано уменьшение величины расщепления полосы поглощения кетена с увеличением атомного номера матрицы, что объяснялось увеличением размера матричной клетки. В связи с этим в неоне можно было бы, наоборот, ожидать даже более сильного расщепления, чем в аргоне. Можно предположить, что вакансия, в которой стабилизируются продукты в неоне, связана с замещением нескольких атомов матрицы (в отличие от других матриц инертных газов, аналогично проблеме, рассмотренной в работе [248]).

Во-вторых, наблюдается расщепление полос поглощения кетенильного радикала, которое можно объяснить аналогичным образом: наличием в матрице «возмущённого» и «невозмущённого» кетенильного радикала (см. пункт 4.1.2).

В-третьих, эффективность радиационно-химического образования винилового спирта и комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ существенно зависит от матрицы и значительно увеличивается от Аг к Хе. В матрице неона эффективность образования комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ примерно сопоставима с аргоном, в то время как эффективность образования CH_2CHOH уменьшается от аргона к неону.

В-четвёртых, в Ne и Ar наблюдаются довольно интенсивные полосы поглощения метильных радикалов, в Kr интенсивность сигнала этих радикалов существенно меньше, а в Xe наблюдаются лишь следовые количества метильных радикалов.

В-пятых, интенсивность полос поглощения ацетильных радикалов ($\text{CH}_3\text{CO}^\bullet/\text{CD}_3\text{CO}^\bullet$) значительно увеличивается от неона к ксенону. Причины наблюдаемого матричного эффекта будут подробно рассмотрены в разделе 5.2.

На рисунке 5.3 приведены дозовые зависимости радиационно-индуцированного расходования ацетальдегида в матрицах Ne, Ar, Kr и Xe. Анализ начальных участков этих кривых даёт значения радиационно-химических выходов примерно 1.7, 2.6, 2.6 и $0.8 (100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно, т.е. эффективность радиолиза ацетальдегида увеличивается в ряду $\text{Xe} < \text{Ne} < \text{Kr} \sim \text{Ar}$.

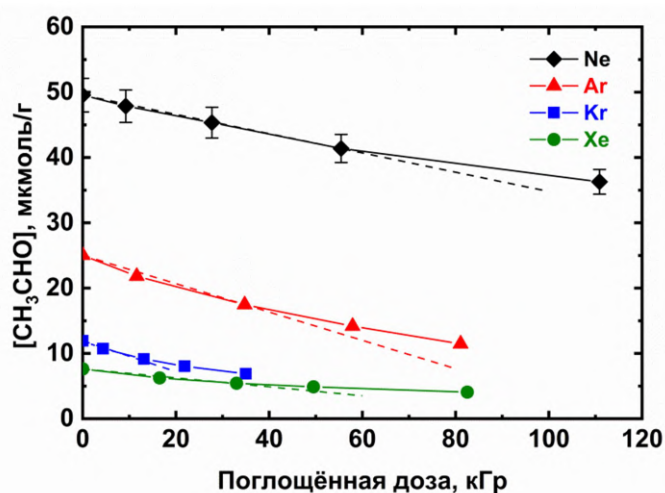


Рисунок 5.3. Кинетические профили радиационно-химического расходования молекул ацетальдегида, изолированных в матрицах твёрдых благородных газов. Линейная аппроксимация начальных участков кинетических зависимостей представлена пунктирной линией. Погрешность данных для дозовых кривых, зарегистрированная в матрицах Ar, Kr и Xe меньше размера символа.

Для получения более детальной информации о механизме радиационно-химических превращений изолированных молекул ацетальдегида следует рассмотреть кинетические профили накопления основных продуктов радиолиза. Анализ данных, представленных на рисунке 5.4, показывает, что основными продуктами радиолиза изолированных молекул ацетальдегида являются CO и CH₄. Стоит отметить, что и метан, и CO появляются уже на начальных стадиях (при малых степенях конверсии

ацетальдегида), что указывает на их образование преимущественно непосредственно из ацетальдегида, а не в результате вторичных реакций. При этом можно предположить, что отклонения кривых накопления CH_4 и CO от линейности (возрастающая скорость накопления при относительно больших поглощённых дозах), вероятнее всего, вызваны вкладом вторичных реакций (см. раздел 5.2). Как показывают полученные данные, выход CO выше, чем выход CH_4 , причём отношение CO к CH_4 максимально в Кг и меньше всего в Аг. Необходимо заметить, что для всех матриц было использовано одно и то же соотношение коэффициентов молярного поглощения CO и CH_4 (см. таблицу А1 Приложения А), что может вносить систематическую ошибку при определении указанного соотношения. Однако различие между количествами CO и метана выглядит слишком заметным (особенно в матрице Кг), чтобы его можно было объяснить исключительно этой неопределённостью, поэтому следует проанализировать возможные дополнительные каналы образования CO без образования метана (см. раздел 5.2). Значимый канал радиолиза ацетальдегида связан с образованием кетена в различных формах, накопление этого продукта в зависимости от степени конверсии ацетальдегида близко к линейному. Комплекс $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ и радикал $\text{CH}_3\cdot$ также накапливаются практически линейно, в то время как для CH_2CHOH и радикалов $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ характерно насыщение при сравнительно продолжительных временах облучения. Скорость накопления $\text{HCCO}\cdot$ и CCO , напротив, растёт с увеличением степени конверсии ацетальдегида (рисунок 5.4).

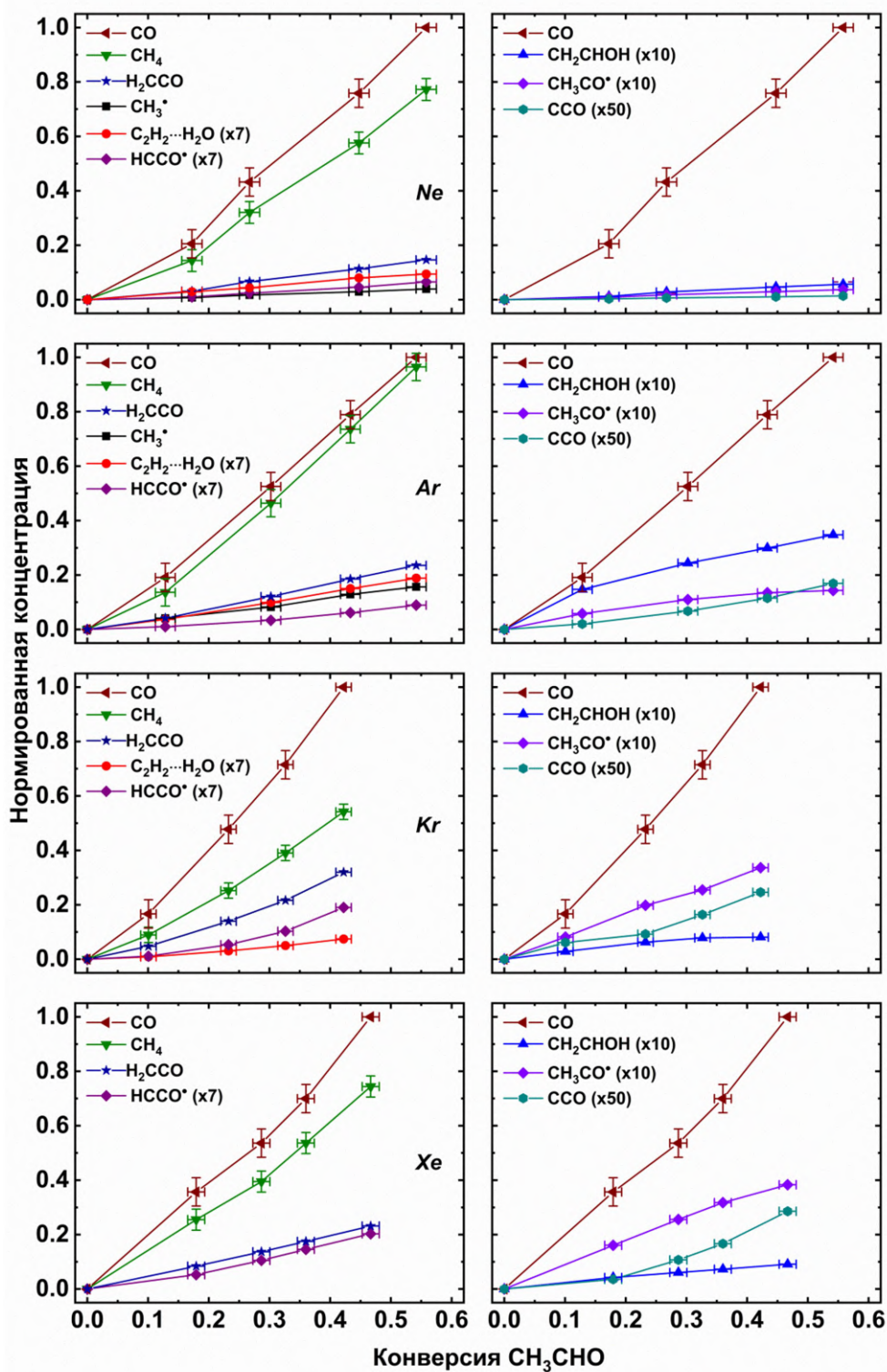


Рисунок 5.4. Кинетические профили накопления основных продуктов радиоллиза ацетальдегида в Ne, Ar, Kr и Xe. Для кетена при построении кинетической кривой использовалась сумма интегральных интенсивностей сигналов H_2CCO и $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ (является их суммой) ввиду схожести их кинетических профилей. Нормирование проводилось на максимальную концентрацию CO.

Дополнительные данные о вкладе ионных каналов можно почерпнуть из результатов экспериментов с акцептором электронов (CFCl_3). Указанные эксперименты проводились с образцами $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Xe}; 1:2:1000$). Скорость радиационно-индуцированного разложения CH_3CHO уменьшается в присутствии CFCl_3 : например, при сопоставимой дозе (около 23 кГр) в присутствии акцептора электронов в аргоне разлагается около 17 % ацетальдегида, в то время как в отсутствие – около 37 %. Схожий эффект обнаружен и в ксеноне, где добавление акцептора электронов снижает степень конверсии ацетальдегида с 39 до 9 % (при сопоставимой дозе около 40 кГр). Наблюдаемый эффект, вероятнее всего, связан с тем, что CFCl_3 конкурирует с ацетальдегидом за захват положительного заряда и возбуждений, возникающих в матрице в результате радиолиза, т.е. значительная часть поглощённой энергии тратится на радиационно-химические превращения CFCl_3 . Действительно, в этих условиях разлагается 18 и 41 % изолированных молекул CFCl_3 в аргоне и ксеноне, соответственно; кроме того, наблюдаются полосы поглощения продуктов радиационно-химических превращений CFCl_3 [249]). Влияние введения в систему акцептора электронов показано на рисунке 5.5. Анализируя рисунок 5.5, можно заметить, что добавление акцептора электронов в матрицу аргона значимо снижает относительную эффективность образования CO , H_2CCO , $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, $\text{HCCO}\cdot$ и CCO , в то время как эффективность образования CH_4 и Ar_2H^+ практически не изменяется. В случае ксенона введение CFCl_3 не оказывает значимого эффекта на эффективность образования CH_4 и CO , но приводит к сравнительно умеренному (примерно в 1.4 раза) снижению интенсивности сигналов H_2CCO , $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, $\text{HCCO}\cdot$ и CCO в облучённом образце. При этом выход $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов существенно снижается, а эффективность образования Xe_2H^+ , наоборот, возрастает. Следует отметить, что полосы поглощения винилового спирта и метильных радикалов перекрываются с полосами поглощения CFCl_3 в Ar и Xe, что не позволяет проанализировать влияние акцептора на эффективность образования этих продуктов.

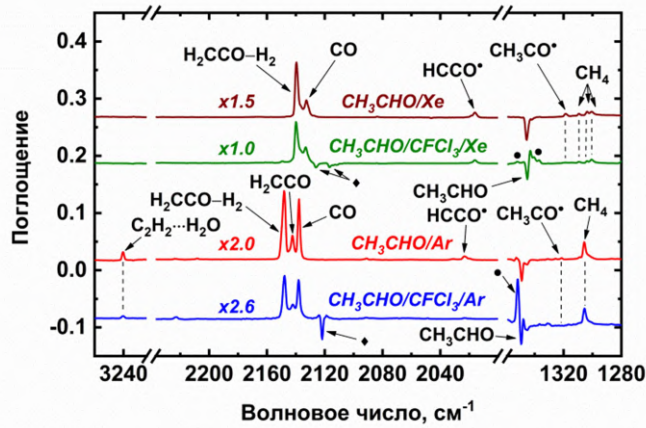


Рисунок 5.5. Разностные ИК-спектры облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Xe}; 1:0-2:1000$), иллюстрирующие эффект введения в систему акцептора электронов на радиационно-индуцированные превращения CH_3CHO . Степень конверсии ацетальдегида составляет около 22, 17, 29 и 29 % для матриц $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ar}$, $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$, $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ и $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Xe}$. В Xe полоса поглощения $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ перекрывает полосу поглощения H_2CCO . Полосы поглощения CFCl_3 и CFCl_2^+ отмечены ромбами и точками, соответственно.

5.2 Обсуждение радиационной химии изолированных молекул ацетальдегида

Анализируя радиационную химию изолированных молекул ацетальдегида и влияние матричного окружения на наблюдаемые радиационно-химические процессы, необходимо ещё раз подчеркнуть, что ионизирующее излучение поглощается преимущественно веществом матрицы, а активация изолированных молекул происходит путём переноса положительного заряда и/или возбуждения от матрицы на изолированную молекулу (см. пункт 1.1.2) [2; 8]. Можно заметить, что радиационно-химические выходы разложения ацетальдегида в Ar и Kr сопоставимы и превосходят выходы разложения C_2 углеводородов в соответствующих матрицах (см. главу 3). Это, по-видимому, связано с наличием у молекул ацетальдегида более широкого набора каналов радиационно-химических превращений и относительно меньшей эффективностью физической релаксации возбуждённых молекул и ионов ацетальдегида. При этом радиационно-химический выход разложения CH_3CHO в Xe заметно ниже, чем в Ar и Kr и сопоставим с выходами разложения C_2 углеводородов в Xe (см. главу 3). Это, вероятнее всего, объясняется достаточно эффективным тушением возбуждённых молекул ацетальдегида в матрице ксенона [2; 8]. Довольно низкий выход расходования

CH_3CHO в Ne (по сравнению с аргоном и криптоном), по-видимому, связан либо со значимым влиянием матрицы неона на судьбу первичных катион-радикалов (см. текст), либо со сравнительно высокой диффузионной жёсткостью матричной клетки неона, которая снижает вероятность разделения фрагментов, образующихся в результате радиолиза ацетальдегида.

Как было показано ранее (см. раздел 5.1), важнейшим каналом радиационно-химических превращений ацетальдегида является распад на CH_4 и CO. Метан и CO образуются в значимых количествах даже при относительно небольших дозах (см. рисунок 5.4), что указывает на их образование из ацетальдегида «в один шаг»:



Реакция 5.1, вероятно, может также протекать через промежуточное образование изолированной в матричной клетке радикальной пары $\text{CH}_3^{\cdot}\cdots\text{HCO}^{\cdot}$, однако в данной работе не было получено убедительных свидетельств образования указанного интермедиата. С точки зрения формального баланса (и в соответствии с реакцией 5.1) CO и CH_4 должны получаться в одинаковых количествах. Однако, как уже отмечалось, молекулярный баланс заметно сдвинут в сторону CO, причём этот дисбаланс трудно объяснить только неточностью используемых коэффициентов молярного поглощения (см. раздел 5.1). Кроме того, кинетика накопления CO и CH_4 в разных матрицах различается (особенно при сравнительно больших дозах). В связи с этим можно отметить, что введение акцептора электронов в матрицу аргона значимо сдвигает баланс в сторону CH_4 , т.е. более эффективно подавляет образование CO. С другой стороны, введение акцептора электронов в матрицу ксенона не оказывает существенного эффекта на соотношение CH_4 и CO (см. рисунок 5.5). Можно предположить, что введение в систему акцептора электронов не оказывает заметного влияния на реакцию прямого распада возбуждённых состояний ацетальдегида на метан и CO, но значимо снижает вероятность образования CO через другие каналы. Это указывает на возможный существенный вклад ионных каналов в образование дополнительной окиси углерода, поскольку, как правило, процессы с участием ионов более эффективно протекают в аргоновой матрице [2; 8].

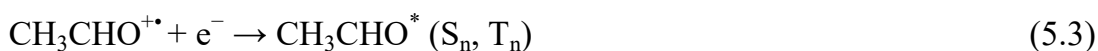
Другим важным каналом радиационно-химических превращений ацетальдегида в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов является образование кетена

(см. рисунок 5.4). Кетен, как было замечено ранее, получается в двух формах, что можно представить формально реакцией:



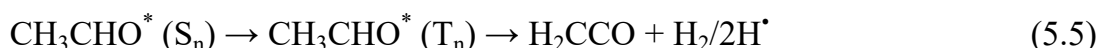
Следует заметить, что атомы водорода, получающиеся в результате радиолиза органических молекул, находящихся в условиях матричной изоляции, как правило, покидают матричную клетку из-за избыточной кинетической энергии и мигрируют на достаточно большое расстояние (несколько периодов решётки) до стабилизации, что было показано прямо для ксеноновой матрицы [250]. Однако молекула H_2 со значительной вероятностью может остаться в матричной клетке с кетеном, образуя молекулярную пару $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ (см. пункт 4.1.2). Отношение количества «возмущённого» кетена к количеству «невозмущённого» увеличивается от Ar к Xe, что, скорее всего, можно объяснить снижением вероятности выхода молекулярного водорода из клетки (по-видимому, для этого процесса необходим значимый избыток энергии). Вероятность снижается в связи с увеличением поляризуемости матрицы (и, как следствие, эффективности безызлучательной дезактивации возбуждённых состояний) от Ar к Xe [2; 8].

Снижение выхода кетена в присутствии акцептора электронов в матрице аргона может указывать на существенную роль триплетных возбуждённых состояний (T_n), которые заселяются преимущественно посредством ион-электронной рекомбинации:



Отметим, что пропорция заселения состояний с различной мультиплетностью должна приближаться к статистическому пределу ($T_n/S_n = 3$) для процесса рекомбинации полностью некоррелированных ион-электронных пар в объёме матрицы. Предположение об отсутствии корреляции (или слабой корреляции) рекомбинирующих пар в данном случае оправдано в силу достаточно большого расстояния миграции положительных зарядов и электронов в матрицах твёрдых благородных газов. С другой стороны, можно ожидать заселение синглетных возбуждённых состояний изолированных молекул ацетальдегида посредством прямого переноса возбуждения с матрицы, которые затем эволюционируют по другим каналам (см. пункт 1.1.2). Рассматриваемая схема находится в согласии со сравнительно низкой эффективностью образования кетена при газофазном фотолизе ацетальдегида [97]. Вероятный вклад

триплетных возбуждённых состояний также подтверждается наблюдаемым матричным эффектом: в отличие от аргона, в случае матрицы ксенона введение акцептора электронов несущественно влияет на относительный выход кетена. Как отмечено ранее, роль ионных каналов в Хе менее значима, а заселение триплетных возбуждённых состояний в этой матрице должно протекать более эффективно за счёт процесса ИКК (эффект «тяжёлого» атома), который, по-видимому, не зависит от присутствия акцептора электронов:



Как показано ранее (см. пункт 4.1.3), обе формы кетена разрушаются при продолжительном облучении рентгеновским излучением. Первым каналом радиационно-индуцированной деградации изолированных молекул кетена является его дегидрирование, приводящее к образованию HCCO^* и CCO (реакции 5.6 и 5.7), что согласуется с наблюдаемым ускорением в образовании этих соединений (см. рисунок 5.4). Следует отметить, что, по аналогии с «невозмущённым» кетеном, «возмущённый» кетен может превращаться в HCCO^*-H_2 и, вероятно, $\text{CCO}-\text{H}_2$ (см. раздел 5.1). Поскольку HCCO^* и CCO преимущественно образуются из кетена, добавление в систему акцептора электронов также снижает выход этих соединений в матрице аргона и ксенона. Вторым возможным каналом радиационно-индуцированной деградации кетена является распад на CO и CH_2 , а в случае $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ получающийся метилен может реагировать с H_2 , образуя метан (см. реакции 4.5, 4.8 и 4.9 из пункта 4.1.3). Указанная последовательность реакций представляет путь «задержанной» (вторичной) генерации CH_4 и CO в результате радиолиза CH_3CHO и может объяснить увеличение скорости образования этих соединений при сравнительно больших степенях конверсии ацетальдегида (см. рисунок 5.4).

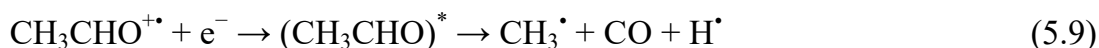


Как показывают результаты этой работы, изолированные молекулы CH_3CHO в результате радиолиза могут превращаться в CH_2CHOH , причём выход винилового спирта в аргоне существенно выше, чем выход в криптоне и, в особенности, в ксеноне (см. раздел 5.1), что подразумевает значимый вклад ионных каналов в образование CH_2CHOH . Профиль накопления винилового спирта демонстрирует тенденцию к насыщению с увеличением степени конверсии ацетальдегида, что можно объяснить

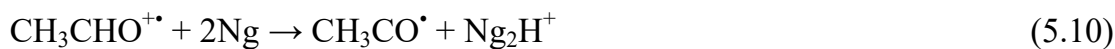
разложением винилового спирта на кетен и водород [114]. Кроме того, имеющиеся в литературе данные теоретического исследования демонстрируют, что виниловый спирт является интермедиатом на пути превращения ацетальдегида в C_2H_2 и H_2O [251], поэтому ещё одним возможным каналом радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул винилового спирта является превращение в комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$. Комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$, как было отмечено ранее (см. раздел 5.1), образуется в результате радиолиза ацетальдегида в условиях матричной изоляции, причём матричный эффект в образовании комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ такой же, как и для CH_2CHOH . Однако профиль накопления комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ (см. рисунок 5.4) указывает скорее на то, что этот комплекс должен образовываться из ацетальдегида «в один шаг», т.е. без стабилизации промежуточно образующегося винилового спирта. Учитывая кинетические соображения, можно сказать, что, по-видимому, промежуточным соединением в реакции радиационно-индуцированного образования комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ из CH_3CHO возникает «горячий» CH_2CHOH , который может либо релаксировать, либо немедленно превратиться в комплекс $C_2H_2 \cdots H_2O$ (аналогично реакциям, обнаруженным при рассмотрении радиационно-индуцированных превращений CH_3OH [13]). Отсутствие явно выраженного насыщения для накопления комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ (см. рисунок 5.4) указывает на то, что его расходование в дальнейших радиационно-индуцированных превращениях (см. пункт 4.1.3), по крайней мере, частично компенсируется радиационно-индуцированным образованием этого комплекса в исследуемом диапазоне степеней конверсии ацетальдегида.

Накопление метильных радикалов, сигналы которых были зафиксированы во всех исследуемых матрицах (см. раздел 5.1), практически линейно зависит от конверсии ацетальдегида в матрицах аргона и неона. Эффективность образования CH_3^{\bullet} радикалов существенно снижается от Ar к Xe, что, по-видимому, подразумевает значимый вклад ионных каналов (в частности, фрагментации «горячих» катион-радикалов ацетальдегида [105; 122], реакция 5.8) в образование этих радикалов. Однако снижение выхода CH_3^{\bullet} радикалов в присутствии акцептора электронов в Ar указывает на определённый вклад химических реакций, происходящих через нейтральные возбуждённые состояния, заселённые за счёт ион-электронной рекомбинации (например, реакция 5.9 [97]):





Ещё одним продуктом радиолиза CH_3CHO в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов являются ацетильные радикалы, сигналы которых обнаружены во всех исследуемых матрицах (см. раздел 5.1). Ранее [123] в качестве источника $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов в матрице ксенона был предложен процесс депротонирования катион-радикалов ацетальдегида ($\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$). Образование ацетильных радикалов за счёт депротонирования катион-радикалов ацетальдегида объясняет наблюдаемое в этой работе увеличение выхода $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов в ряду $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ (см. раздел 5.1), поскольку в этом же ряду растёт поляризуемость матрицы и её сродство к протону [2; 8]. Кроме того, депротонирование катион-радикалов $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$ также подтверждается наличием сигналов Ng_2D^+ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$ или Xe) в облучённых образцах $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ (см. раздел 5.1). Однако в присутствии акцептора электронов (CFCl_3) в образцах $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ar}$ и $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ не зарегистрированы полосы поглощения $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов (см. рисунок 5.5), что не согласуется с данными предыдущих ЭПР-экспериментов [123], которые демонстрируют чёткий сигнал ацетильных радикалов в ЭПР-спектрах облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Xe}$ и пренебрежимо малый выход атомов водорода. Опираясь на ранее опубликованные соображения [8; 123], можно предположить, что превращение катион-радикала $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$ в $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикал (или близкие по природе соединения), вероятнее всего, происходит не путём непосредственного депротонирования на матрицу (реакция 5.10), а также через внутримолекулярный перенос атома водорода с образованием дистонического катион-радикала (реакция 5.11):



Следует отметить, что рассматриваемый дистонический катион-радикал является протонированной формой $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикала, в связи с чем эти соединения должны иметь схожее распределение спиновой плотности и, вероятно, поэтому в твёрдой фазе их сложно различить с помощью ЭПР-спектроскопии [123]. С другой стороны, ИК-спектры нейтральных и протонированных соединений ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ и $(\text{CH}_3\text{CO})\text{H}^{+\bullet}$, соответственно) могут существенно различаться ввиду сильного влияния протонирования как на интенсивность колебательного перехода, так и на ширину полосы поглощения (см., например, $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$) [252; 253]. В таком случае можно предположить, что

ацетильные радикалы, сигналы которых обнаружены в ЭПР-спектрах облучённых матриц $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CFCl}_3/\text{Xe}$, в действительности являются дистоническими частицами $(\text{CH}_3\text{CO})\text{H}^+$, образующимися в результате реакции 5.11, полосы поглощения которых в ИК-спектре сложно выявить ввиду довольно сильного сдвига относительно положения полос поглощения (нейтральных) $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикалов и значительного уширения линии. Отметим, что ранее опубликованные экспериментальные и теоретические результаты демонстрируют, что катион-радикал $(\text{CH}_3\text{CO})\text{H}^+$ является достаточно стабильным изомером $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{+\bullet}$ [254; 255]. Согласно теоретическим расчётам [255], в газовой фазе катион-радикал $(\text{CH}_3\text{CO})\text{H}^+$ всего на 2.8 ккал моль⁻¹ менее стабилен, чем $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$, а в конденсированных средах $(\text{CH}_3\text{CO})\text{H}^+$ может стать термодинамически более выгодным. Кинетическим препятствием для реакции 5.11 является сравнительно большая высота барьера внутримолекулярного переноса атома водорода, однако она может быть существенно снижена из-за влияния поляризуемой среды, которое, как ожидается, должно быть особенно сильным в Хе (т.н. «матричный катализ») [8; 123; 256].

Приведённое объяснение предполагает, что нейтральные $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикалы, сигналы которых обнаружены во ИК-спектрах всех исследуемых матриц (в отсутствие акцептора электронов), преимущественно образуются не через депротонирование катион-радикала $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$, а иными путями. В подтверждение этому можно привести тот факт, что полосы поглощения ацетильных радикалов также обнаружены и в Ne, где депротонирование указанного катион-радикала невозможно. По-видимому, прекурсором $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикалов является некоторое триплетное возбуждённое состояние ацетальдегида (реакция 5.12), которое заселяется либо путём рекомбинации зарядов, либо за счёт процесса ИКК (последний процесс наиболее эффективен в матрице ксенона, что согласуется с наблюдаемым матричным эффектом):



Сравнивая радиолиз и фотолиз изолированных молекул ацетальдегида, следует отметить, что основными продуктами и фотолиза, и радиолиза являются CH_4 и CO , однако в результате радиолиза наблюдается более широкий набор соединений. Например, фотолиз ртутной лампой приводит к образованию CH_4 и CO [120], фотолиз образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ проточной водородной лампой с микроволновым разрядом – CH_4 , CO , $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ и H_2CCO [121], а в результате радиолиза в дополнение к упомянутым соединениям наблюдаются также сигналы CH_2CHOH , $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$, CH_3^\bullet , HCCO^\bullet и CCO

(см. раздел 5.1). В общем виде это можно объяснить тем, что при радиолизе возможно заселение большого набора оптически недостижимых возбуждённых состояний (в частности, триплетных), и, кроме того, возможно протекание ионных каналов. Также следует подчеркнуть, что, в отличие от света, поглощение ионизирующего излучения является неизбирательным [2; 8]. Это приводит к параллельному протеканию радиационно-химических превращений ацетальдегида и продуктов его радиолиза с образованием вторичных продуктов (HCCO^\bullet и CCO) при облучении образцов ионизирующим излучением.

В заключение этого раздела следует отметить, что результаты этой работы указывают на ключевую роль процессов, связанных с разрывом $\text{C}-\text{C}$ связи в радиационной химии изолированных молекул CH_3CHO . Основными продуктами радиолиза ацетальдегида являются CH_4 и CO , которые обладают сравнительно большой химической стабильностью и высокой радиационной стойкостью. Это существенно отличает радиационную химию CH_3CHO от радиационной химии C_2 углеводородов, в случае которых выход продуктов разрыва межуглеродной связи является крайне незначительным (см. главу 3). Ещё одним ключевым продуктом радиолиза ацетальдегида является H_2CCO . Кроме того, среди продуктов радиолиза наблюдаются соединения, которые аналогично кетену имеют в основе углеродный скелет C_2 (HCCO^\bullet , CCO , $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$), а также метильные радикалы. Матричное окружение влияет как на эффективность, так и на распределение каналов радиолиза ацетальдегида, что указывает на протекание различных радиационно-индуцированных процессов, зависящих от электронных свойств матрицы (таких как ЭИ и поляризуемость). Кроме того, результаты проведённых экспериментов также помогают лучше понять радиационную химию винилового спирта и кетена в конденсированных средах – значимых продуктов радиационно-химической эволюции ацетальдегида в матрицах твёрдых благородных газов. Виниловый спирт в матрицах твёрдых благородных газов, вероятно, может превращаться в H_2CCO и H_2 , комплекс $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ и CH_4 и CO . Кетен в условиях матричной изоляции преимущественно претерпевает последовательное дегидрирование до CCO , что в существенной степени обусловлено «эффектом клетки».

Анализируя применимость полученных результатов для интерпретации превращений в межзвёздных льдах, следует отметить, что кетен и радикалы, образующиеся в результате радиолиза H_2CCO , могут вступать во вторичные

синтетические реакции даже при очень низких температурах, образуя, таким образом, различные сложные органические молекулы в межзвёздных средах (см. раздел 4.4). Аналогично можно предположить, что и ацетильные, и метильные радикалы также могут вносить вклад в радиационно-индуцированную «синтетическую» органическую химию в межзвёздном пространстве. Виниловый спирт, обладающий двойной связью, также потенциально может реагировать с различными молекулами, входящие в состав межзвёздных льдов, под действием космического излучения, образуя, таким образом, бифункциональные соединения. Это указывает на разнообразие возможных синтетических путей радиационно-химической эволюции ацетилена, винилового спирта и кетена в межзвёздных льдах, что стимулирует дальнейшее изучение радиационной химии различных межмолекулярных комплексов этих соединений.

5.3 Обратимые фотохимические и термические превращения $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикала

Фотолиз облучённых матриц $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ и $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ (1:1000; Ng = Ne, Ar, Kr или Xe) излучением с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм приводит к уменьшению интенсивности сигналов формильных и ацетильных радикалов и образованию продуктов их фотолиза [123; 228; 244]. В ИК-спектрах рассматриваемых матриц в результате фотолиза наблюдается рост интенсивности полос поглощения CH_3^\bullet радикалов и CO (атомы водорода также образуются в результате фотолиза HCO^\bullet , но их нельзя обнаружить с помощью ИК-спектроскопии). Матричное окружение оказывает влияние на эффективность фотолиза радикалов $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$: в Ne и Ar сигнал этих радикалов полностью исчезает после 15 минут фотолиза с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм, в то время как в Kr и Xe регистрируется только частичное разложение ацетильных радикалов при сопоставимых временах фотолиза. Вероятнее всего, это связано с более эффективной дезактивацией возбуждённых состояний в более поляризуемых матрицах (криптон и ксенон), что должно снижать эффективность фотохимического разложения ацетильных радикалов.

Последующий фотолиз образцов с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм в течение 30 минут приводит к полному исчезновению сигналов оставшихся ацетильных радикалов в Kr, в то время как в Xe значительная часть $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ (более половины) остаётся даже после сравнительно длительного фотолиза (более 60 минут). Кроме того, было обнаружено, что после этого фотолиза дальнейшее воздействие на образец $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ излучением с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм в течение 40 минут практически не влияет на сигнал $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикалов. Как было

отмечено выше в тексте работы, в результате фотолиза образцов в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения, которые соответствуют CO и метильным радикалам, но при этом в Xe указанные максимумы полос поглощения немного сдвинуты относительно максимумов мономеров CO и $\text{CH}_3\cdot$ (см. таблицу 5.3, а также рисунок 5.6, а). Вероятнее всего, эти полосы поглощения относятся к радикал-молекулярной паре $\text{CH}_3\cdot$ и CO ($\text{CH}_3\cdot\text{-CO}$), компоненты которой находятся в одной матричной клетке (отметим, что образование радикал-молекулярных пар $\text{CH}_3\cdot\text{-CO}$ ранее было установлено в матрице твёрдого пара- H_2) [243].

Интересный результат, полученный в данной работе, связан с «темновым» восстановлением ацетильных радикалов в матрице ксенона при 5 К (минимальная достижимая в криостате температура, см. раздел 2.2) после фотолиза облучённых образцов при их выдерживании (см. рисунок 5.6, а), причём в других матрицах этот процесс не наблюдается. Вероятнее всего, именно этот процесс объясняет наблюдаемую относительную «фотоустойчивость» $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов в ксеноне. Более детальные исследования позволили определить формально-кинетические параметры этой химической реакции: $k = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\tau_{1/e} = 420 \pm 80 \text{ с}$, исходя из предположения, что превращение $\text{CH}_3\cdot\text{-CO}$ в $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ является реакцией первого порядка (см. рисунок 5.6, б). Грубая оценка изотопного эффекта, основанная на сравнении кинетики восстановления $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ и $\text{CD}_3\text{CO}\cdot$ радикалов, даёт значение изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 2$. Дополнительно следует отметить, что ацетильные радикалы могут быть частично (Ar, Kr) или полностью (Xe) восстановлены при отжиге соответствующей матрицы до 30 К (отжиг неоновых матриц не проводился из-за сравнительно небольшого диапазона температур устойчивости твёрдого Ne).

Отметим, что в результате фотолиза и последующего «темнового» стояния также наблюдается изменение концентрации возмущённого кетена ($\text{H}_2\text{CCO-H}_2$). Однако, это изменение пренебрежимо мало по сравнению с изменением концентрации радикал-молекулярной пар $\text{CH}_3\cdot\text{-CO}$, учитывая разницу в коэффициентах молярного поглощения CO и H_2CCO (см. таблицу A1 Приложения А), а также пренебрежимо мало (около 1 %) по сравнению с общей концентрацией кетена. Природа изменения сигнала кетена в экспериментах на данный момент не совсем понятна, но можно заметить, что это изменение не должно существенно влиять на исследуемую реакцию восстановления ацетильных радикалов, протекающую при 5 К.

Таблица 5.3. Максимумы полос поглощения (см^{-1}), которые возникают в ИК-спектрах после фотолиза облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ и $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ (1:1000; $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$ или Xe) излучением с $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ нм}$ (ϕ), и максимумы полос поглощения CO , CH_3^{\bullet} , и CD_3^{\bullet} , которые возникают в результате облучения необлучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ и $\text{CD}_3\text{CDO}/\text{Ng}$ (p). Величины сдвига максимумов друг относительно друга вычислены по формуле: $\nu_{\phi} - \nu_p$.

Соединение	Отнесение	Образец	Ne	Ar	Kr	Xe
CH_3CHO						
CO	ν_1 ($\text{C}\equiv\text{O}$ вал.)	ϕ	2141.3	2137.6	2135.6	2131.4
		p	2141.3	2137.9	2135.6	2133.0
		сдвиг	0.0	-0.3	0.0	-1.6
CH_3^{\bullet}	ν_2 (CD_3 из плоск.)	ϕ	607.6	607.4	609.3 604.6	604.8
		p	607.6	607.1	609.5 604.2	602.9
		сдвиг	0.0	+0.3	-0.2 +0.4	+1.9
CD_3CDO						
CO	ν_1 ($\text{C}\equiv\text{O}$ вал.)	ϕ	2141.1	2137.5	2135.6	2131.5
		p	2141.2	2137.9	2135.7	2132.9
		сдвиг	-0.1	-0.4	-0.1	-1.4
CD_3^{\bullet}	ν_2 (CD_3 из плоск.)	ϕ	457.6	454.8	453.7	453.1
		p	457.5	454.9	454.0	453.8
		сдвиг	+0.1	-0.1	-0.3	-0.7

ПЛОСК. – ПЛОСКОСТЬ.

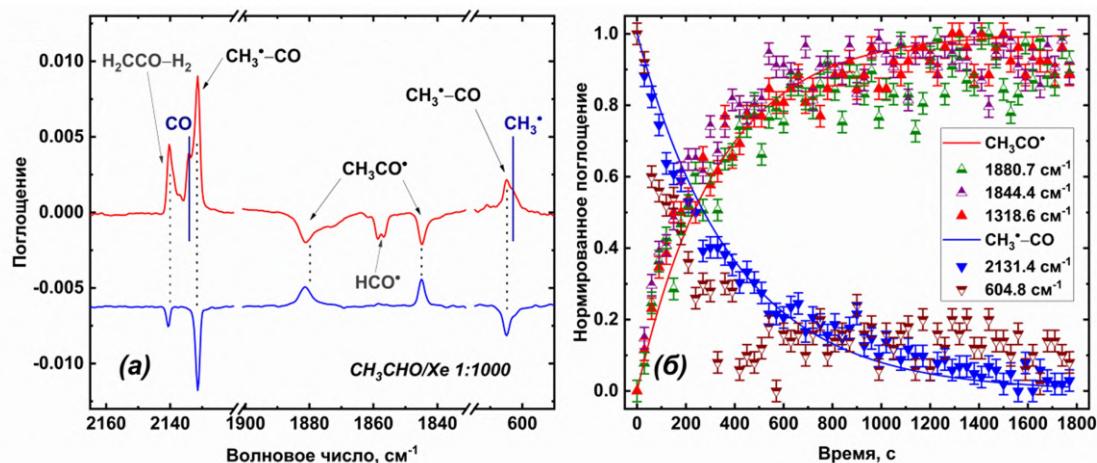


Рисунок 5.6. (а) Разностные ИК-спектры облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ 1:1000, иллюстрирующие эффект фотолиза (10 минут излучением с $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ нм}$ и 40 минут излучением с $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ нм}$; верхний спектр) и последующее стояние образца без воздействия света при 5 К в течение 40 минут (нижний спектр). Максимумы полос

поглощения мономеров CO и $\text{CH}_3\cdot$, зарегистрированные в этом эксперименте, указаны сплошными линиями. (б) Кинетические кривые химической реакции $\text{CH}_3\cdot\text{-CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot$ в матрице ксенона при 5 К.

Подводя итоги этого раздела, можно сказать, что фотодиссоциация $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов относительно легко протекает во всех исследуемых матрицах, в то время как обратное восстановление ацетильных радикалов при 5 К без действия света наблюдается только в Хе. И если фотодиссоциация $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов под действием излучения видимого диапазона ($\lambda \sim 525$ нм) исследована сравнительно хорошо [123; 244], то о последующем их восстановлении в отсутствие света при крайне низких температурах известно гораздо меньше. Предыдущие результаты [243] свидетельствуют о том, что в матрице твёрдого пара- H_2 при 3.2 К не происходит образования $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ из радикал-молекулярной пары $\text{CH}_3\cdot\text{-CO}$, что объяснялось значительным барьером соответствующей реакции (согласно квантово-химическим расчётам, высота барьера составляет около 6.45 ккал моль $^{-1}$ [257]). Протекание рассматриваемой химической реакции в Хе, по-видимому, связано либо со значительным влиянием матрицы на высоту барьера реакции, либо с существенным вкладом туннелирования. Принимая во внимание первое предположение, можно грубо оценить верхнюю границу для значения высоты барьера реакции в твёрдом ксеноне в рамках классической теории (принимая предэкспоненциальный множитель равным 10^{14} с $^{-1}$). Полученное значение составляет примерно 0.38 ккал моль $^{-1}$. Отметим, что, в принципе, в матрице ксенона можно ожидать снижения высоты барьера реакции по сравнению с другими матрицами твёрдых благородных газов, поскольку относительно свободная матричная клетка Хе не должна сильно затруднять образование $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ радикалов. В остальных изучаемых средах (Ne, Ar и Kr) более жёсткая матричная клетка может создавать серьёзные препятствия для реакции $\text{CH}_3\cdot\text{-CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot$, что, по-видимому, предотвращает восстановление ацетильных радикалов при низких температурах в этих матрицах. Также это, вероятно, объясняет их неполное восстановление при отжиге соответствующих матриц (принимая во внимание характерную для кинетики твёрдого тела дисперсию геометрии клетки и советующих вращательных барьеров).

С другой стороны, высота экспериментального барьера, полученная в рамках классической теории, на порядок величины ниже теоретического значения [257],

которое фактически относится к вакууму (отсутствие препятствий для реакции). Таким образом, вполне вероятно, что в Хе существенный вклад в реакцию $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}$ вносит туннелирование, если предположить, что $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ и CO занимают благоприятные для туннелирования положения в матричной клетке. Можно предположить, что сравнительно небольшой (но все же различимый) изотопный эффект ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 2$) качественно согласуется с этим механизмом, поскольку туннелирование, вероятнее всего, протекает через «мягкую» моду межмолекулярных колебаний $\text{C}\cdots\text{C}$, на которую изотопное замещение H/D не должно оказывать существенного влияния. В связи с этим можно привести ещё один пример неожиданного влияния матричного окружения на радикал-молекулярную реакцию $\text{OH}\dot{\text{C}}\cdots\text{CO} \rightarrow \text{транс-НОСО}\dot{\text{O}}$. Это процесс, как было показано [154; 190], протекает как классическая надбарьерная реакция при отжиге матриц Ar, Kr и Хе, в то время как в Ne указанная реакция медленно идёт даже при 4.5 К в отсутствие света, что указывает на значимый вклад туннелирования. Подробное изучение динамики радикал-молекулярных реакций такого рода и влияния на них окружения заслуживает специального теоретического рассмотрения и является интересной проблемой для дальнейших исследований.

Заключение

В настоящей диссертационной работе впервые экспериментально изучены радиационно-химические превращения изолированных молекул C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и CH_3CHO , а также межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$ в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов. Результаты проведённых исследований показывают, что в случае C_2 углеводородов (C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6) происходит преимущественно (или даже почти исключительно) разрыв связей C–H (последовательное дегидрирование, вплоть до образования диуглерода C_2). Этот результат в случае этана, по-видимому, можно связать в существенной степени с «эффектом клетки», который препятствует разделению радикальных фрагментов в матрице при распаде нейтральных возбуждённых состояний. В то же время для этилена и ацетилена характерна очень высокая прочность углерод-углеродных связей. Совсем иная картина наблюдается для ацетальдегида, радиолиз которого приводит к значительному выходу CH_4 и CO , т.е. разрыву C–C связи. Такое отличие между радиационной химией C_2 углеводородов и CH_3CHO обусловлено, в частности, тем, что связь C–C в ацетальдегиде более слабая, а CH_4 и CO – стабильные молекулярные продукты, поэтому «эффект клетки» уже не сказывается в такой степени на разрыве межуглеродной связи, как в случае C_2 углеводородов. Кроме того, определённую роль в этом случае могут играть «горячие» ионные каналы, приводящие к фрагментации первичных катион-радикалов, обладающих избыточной энергией (этот эффект особенно выражен в случае твёрдого аргона). Однако и в результате радиолиза ацетальдегида также наблюдаются различные продукты дегидрирования, наиболее значимым из которых является кетен. Роль последовательного дегидрирования возрастает с увеличением поглощённой дозы, причём «конечной точкой» которого, вероятнее всего, является SCO . Отметим, что исследование радиационной химии молекул ацетальдегида в условиях матричной изоляции также позволило получить информацию о радиационно-химической эволюции кетена и винилового спирта – молекул, обнаруженных в межзвёздном пространстве и играющих потенциально важную роль в синтезе сложных органических соединений в межзвёздных средах. Одним из продуктов дегидрирования ацетальдегида является CH_3CO^{\bullet} радикал, для которого во всех исследуемых матрицах (Ne, Ar, Kr и Xe) наблюдается чувствительность к излучению

видимого диапазона. Необычный эффект, обнаруженный в данной работе, связан с наблюдением в матрице ксенона процесса «обратной сборки» этого радикала ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}$), протекающего при 5 К в темновых условиях. Эта реакция представляет собой интересный пример матрично-зависимой химической динамики (вероятно, с вкладом туннелирования) и заслуживает дальнейших теоретических исследований.

Рассматривая обобщённую радиационную стойкость изолированных молекул C_2 углеводородов, можно отметить её увеличение в ряду $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_2$. При этом можно отметить, что ацетальдегид в аналогичных условиях характеризуется сравнительно высокой радиационной чувствительностью, а эффективность его разложения в Ar и Kr превосходит эффективность радиолитического этана в соответствующих матрицах. В общем виде это можно объяснить увеличением числа каналов радиационно-химической эволюции соединений с увеличением их молекулярной сложности. Существенного внимания заслуживают обнаруженные в данной работе многочисленные свидетельства влияния химически инертного матричного окружения как на эффективность разложения молекул C_2 углеводородов и ацетальдегида, так и на соотношение каналов их радиолитического. В общем виде эти эффекты можно связать со следующими основными причинами: (1) увеличение величины избыточной энергии и повышение вклада «горячих» ионных каналов в ряду $\text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar}$; (2) снижение эффективности релаксации возбуждённых состояний вследствие уменьшения поляризуемости матрицы в том же ряду; (3) рост вероятности ИКК и вклада триплетных возбуждённых состояний (внешний эффект «тяжёлого» атома) при переходе от аргона к криптону и, в особенности, – к ксенону. Однако конкретный вклад каждого из этих эффектов сильно зависит от молекулярной структуры, что, несомненно, заслуживает дальнейшего изучения.

Образование слабых межмолекулярных комплексов с H_2O или CO может существенно (или даже кардинально) влиять на радиационно-химические превращения молекул ацетилена при низких температурах. Для комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ значимую роль начинают играть процессы, связанные с разрывом $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, которые протекают через промежуточное образование продуктов синтеза, в частности, кетена, и в конечном итоге приводят к образованию CH_4 и CO . Для астрохимии кетен, с одной стороны, интересен тем, что он может являться прекурсором для многих сложных органических молекул, обнаруженных в космосе (например, CH_3CHO , CH_3COOH и CH_3CONH_2), а с другой

стороны является потенциальным источником метилена, крайне высокореакционноспособного соединения, реакции которого также могут играть существенную роль в межзвёздной среде. Отметим, что эволюция комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ в матрице Ar приводит к образованию ещё одной молекулы, важной для астрохимии и атмосферной химии – винилового спирта.

В отличие от комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$, при радиационно-химических превращениях комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ не наблюдается процессов деструкции углеродной цепи, и напротив, основным процессом оказывается удлинение углеродного скелета с образованием различных C_3 соединений. «Конечной точкой» радиационно-химических превращений изолированного комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ является молекула C_3O , которая, как показали наши исследования, обладает высокой радиационной стойкостью в условиях матричной изоляции. Можно ожидать, что эта молекула в условиях межзвёздного пространства служит основой углеродного скелета более сложных соединений.

Среди результатов данной работы, посвящённых радиационной химии комплекса $C_2H_2 \cdots CO$, можно отдельно выделить обнаружение и установление структуры ключевого катион-радикального интермедиата $E-HCCNCO^+$, который вероятно является прекурсором многих наблюдаемых нейтральных продуктов радиолиза и, кроме того, обладает примечательной фоточувствительностью. Этот результат демонстрирует потенциально высокую значимость ионных каналов в радиационной химии смешанных льдов C_2H_2/CO , а также даёт пример возможного фотохимического переключения каналов радиационно-индуцированной эволюции межзвёздного вещества. В более широком контексте систематическое экспериментально-теоретическое изучение эволюции ионизированного комплекса, структуры и стабильности наиболее важных изомеров катион-радикала $H_2C_3O^+$ показывает возможность реализации новой стратегии синтеза и исследования небольших органических катион-радикалов, которая может представлять интерес для физической органической химии, органической электрохимии и масс-спектрометрии.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что в результате радиолиза C_2 углеводородов происходит их последовательное дегидрирование, а выход разрыва $C-C$ связи пренебрежимо мал. Установлено, что радиационная стойкость C_2 углеводородов увеличивается в ряду $C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$. Обнаружено, что матрица оказывает существенное влияние на эффективность и соотношение каналов радиолиза C_2 углеводородов.
2. Определены основные продукты радиационно-химических превращений изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ в низкотемпературных матрицах и установлено, что образование комплекса с водой может приводить к радиационно-индуцированному разрыву межуглеродной связи в молекулах ацетилена.
3. Охарактеризованы основные продукты радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$; продемонстрировано, что радиационно-химические превращения этого комплекса протекают в основном по пути удлинения углеродной цепи. Обнаружен катионный интермедиат наблюдаемых превращений ($H_2C_3O^+$), который может выступать в качестве прекурсора органических молекул C_3 в радиационной химии изолированных комплексов $C_2H_2 \cdots CO$.
4. С помощью комбинации методов ИК и ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчётов высокого уровня определена структура катионного интермедиата радиационно-химических превращений комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ ($E-NCCNCO^+$). Предложена новая стратегия получения и исследования небольших органических катион-радикалов в твёрдых инертных матрицах.
5. Установлено, что ключевыми продуктами радиолиза изолированных молекул CH_3CHO являются CO , CH_4 и H_2CCO . Продемонстрирована фоточувствительность CH_3CO^{\bullet} в матрицах твёрдого Ne , Ar , Kr и Xe , а также последующее восстановление ацетильного радикала в Xe при 5 К.

Список литературы

1. Whittle E., Dows D.A., Pimentel G.C. Matrix isolation method for the experimental study of unstable species // *The Journal of Chemical Physics*. – 1954. – Т. 22. – №. 11. – С. 1943–1943.
2. Фельдман В.И. Матричная изоляция и матричная стабилизация в химии высоких энергий // *Экспериментальные методы химии высоких энергий* / (под ред. М.Я. Мельникова). – Москва: Издательство МГУ, 2009. – С. 288–368.
3. Bally T. Matrix Isolation // *Reactive Intermediate Chemistry* / (под ред. R.A. Moss, M.S. Platz и M. Jones, Jr.). – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – С. 797–846.
4. Крейдок С. Матричная изоляция / Крейдок С., Хинкчлиф А. – Москва: Мир, 1978. – 165 с.
5. Dunkin I.R. The matrix isolation technique and its application to organic chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 1980. – Т. 9. – №. 1. – С. 1–23.
6. 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* / (под ред. А. Lund и М. Shiotani). – Cham: Springer, 2014 – С. 151–187.
7. Knight, Jr L.B. ESR investigations of molecular cation radicals in neon matrices at 4 K: generation, trapping, and ion-neutral reactions // *Accounts of Chemical Research*. – 1986. – Т. 19. – №. 10. – С. 313–321.
8. Feldman V.I. Radiation-induced transformations of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1999. – Т. 55. – №. 5–6. – С. 565–571.
9. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V., Kameneva S.V., Shiryayeva E.S. Matrix isolation model studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – Т. 124. – С. 7–13.
10. Lundell J., Räsänen M. Photochemistry of formic acid in rare gas matrices: Double-doping experiments on the 193 nm induced photodecomposition // *Journal of molecular structure*. – 1997. – Т. 436. – С. 349–358.

11. Duvernay F., Chiavassa T., Borget F., Aycard J. P. Vacuum ultraviolet (VUV) photodecomposition of urea isolated in cryogenic matrix: First detection of isourea // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – T. 109. – №. 27. – C. 6008–6018.
12. Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of matrix-isolated formic acid: evidence for the $\text{HCOOH} \rightarrow \text{HOCO} + \text{H}$ channel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 45. – C. 30648–30658.
13. Saenko E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of methanol molecules in low-temperature solids: a matrix isolation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18. – №. 47. – C. 32503–32513.
14. Lukianova M.A., Sanochkina E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of C_6H_6 molecules in solid noble-gas matrices: is benzene intrinsically resistant in condensed media? // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – T. 123. – №. 25. – C. 5199–5205.
15. Lukianova M.A., Sosulin I.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of isolated toluene molecules in low-temperature matrices: Towards better understanding of molecular radiation chemistry in condensed phases // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – T. 176. – C. 109022.
16. Zack L.N., Maier J.P. Laboratory spectroscopy of astrophysically relevant carbon species // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43. – №. 13. – C. 4602–4614.
17. Allamandola L.J. Interstellar problems and matrix solutions // *Journal of molecular structure*. – 1987. – T. 157. – №. 1–3. – C. 255–273.
18. Öberg K.I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116. – №. 17. – C. 9631–9663.
19. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Kameneva S.V. Matrix isolation in laboratory astrochemistry: state-of-the-art, implications and perspective // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – T. 90. – №. 9. – C. 1142–1165.
20. Arumainayagam C.R., Garrod R.T., Boyer M.C., Hay A.K., Bao S.T., Campbell J.S., Wang J., Nowak C.M., Arumainayagam M.R., Hodge P.J. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – T. 48. – №. 8. – C. 2293–2314.

21. Young N. A. Main group coordination chemistry at low temperatures: A review of matrix isolated Group 12 to Group 18 complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2013. – Т. 257. – №. 5–6. – С. 956–1010.
22. Khriachtchev L. Matrix-isolation studies of noncovalent interactions: more sophisticated approaches // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Т. 119. – №. 12. – С. 2735–2746.
23. Okabe H. Photochemistry of acetylene // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1983. – Т. 61. – №. 5. – С. 850–855.
24. Cuyllé S.H., Zhao D., Strazzulla G., Linnartz H. Vacuum ultraviolet photochemistry of solid acetylene: A multispectral approach // *Astronomy & Astrophysics*. – 2014. – Т. 570. – С. A83.
25. Lo, J.I., Peng, Y.C., Chou, S.L., Lu, H.C., Cheng, B.M. Formation of C₄H₄ from photolysis of icy C₂H₂ with 175 nm at 60 K // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2020. – Т. 499. – №. 1. – С. 543–549.
26. Kleimeier N.F., Liu Y., Turner A.M., Young L.A., Chin C.H., Yang T., He X., Lo J.-I., Cheng B.-M., Kaiser R.I. Excited state photochemically driven surface formation of benzene from acetylene ices on Pluto and in the outer solar system // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Т. 24. – №. 3. – С. 1424–1436.
27. Радиационная химия углеводородов / (под ред. Г. Фёльдиака). – Москва: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
28. Kaiser R.I., Roessler K. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. I. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by a cosmic-ray-induced multicenter mechanism // *The Astrophysical Journal*. – 1997. – Т. 475. – №. 1. – С. 144–154.
29. Kaiser R.I., Roessler K. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. III. Suprathermal chemistry-induced formation of hydrocarbon molecules in solid methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), and acetylene (C₂H₂) // *The Astrophysical Journal*. – 1998. – Т. 503. – №. 2. – С. 959–975.
30. Strazzulla G., Baratta G.A., Domingo M., Satorre M.A. Ion irradiation of frozen C₂H_n (n = 2, 4, 6) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2002. – Т. 191. – №. 1–4. – С. 714–717.

31. Compagnini G., D'Urso L., Puglisi O., Baratta G.A., Strazzulla G. The irradiation of solid hydrocarbons and the formation of linear carbon chains // *Carbon*. – 2009. – T. 47. – №. 6. – C. 1605–1612.
32. Puglisi O., Compagnini G., D'Urso L., Baratta G.A., Palumbo M.E., Strazzulla G. Carbon nanowires generated by ion irradiation of hydrocarbon ices // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – T. 326. – C. 2–6.
33. Pereira R.C., de Barros A.L.F., da Costa C.A.P., Oliveira P.R.B., Fulvio D., da Silveira E.F. Ion irradiation of acetylene ice in the ISM and the outer Solar system: laboratory simulations // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2020. – T. 495. – №. 1. – C. 40–57.
34. Floyd G.R., Prince R.H., Duley W.W. A method of forming complex molecules in interstellar space // *Journal of the Royal Astronomical Society of Canada*. – 1973. – T. 67. – C. 299–305.
35. Zhou L., Zheng W., Kaiser R.I., Landera A., Mebel A.M., Liang M.-C., Yung Y.L. Cosmic-ray-mediated formation of benzene on the surface of Saturn's moon Titan // *The Astrophysical Journal*. – 2010. – T. 718. – №. 2. – C. 1243–1251.
36. Abplanalp M.J., Frigge R., Kaiser R.I. Low-temperature synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's surface ices and on airless bodies // *Science advances*. – 2019. – T. 5. – №. 10. – C. eaaw5841.
37. Abplanalp M.J., Kaiser R.I. Implications for extraterrestrial hydrocarbon chemistry: Analysis of acetylene (C_2H_2) and D_2 -acetylene (C_2D_2) ices exposed to ionizing radiation via ultraviolet–visible spectroscopy, infrared spectroscopy, and reflectron time-of-flight mass spectrometry // *The Astrophysical Journal*. – 2020. – T. 889. – №. 1. – C. 3.
38. Collin G.J. Photochemistry of Simple Olefins: Chemistry of Electronic Excited States or Hot Ground State? // *Advances in Photochemistry* / (под ред. D. H. Volman, G. S. Hammond, K. Gollnick) – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988. – T. 14. – C. 135–177.
39. Jackson W.M., Price R.J., Xu D.D., Wrobel J.D., Ahmed M., Peterka D.S., Suits A.G. Velocity map imaging studies of the Lyman α photodissociation mechanism for H atom production from hydrocarbons // *The Journal of chemical physics*. – 1998. – T. 109. – №. 12. – C. 4703–4706.

40. Back R.A., Griffiths D.W.L. Flash photolysis of ethylene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – T. 46. – №. 12. – C. 4839–4843.
41. Tschuikow-Roux E. McNesby J.R., Jackson W.M., Faris J.L. Reactions of ethylidene in the vacuum ultraviolet photolysis of ethylene // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – T. 71. – №. 5. – C. 1531–1533.
42. Gorden Jr R., Ausloos P. The Solid Phase Photolysis and Radiolysis of Ethylene at 20 to 77 K // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*. – 1971. – T. 75. – №. 3. – C. 141–146.
43. Hirokami S., Cvetanovic R.J. Photolysis of liquid and solid ethylene at 184.9 nm // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1974. – T. 78. – №. 13. – C. 1254–1261.
44. Fessenden R.W., Schuler R.H. Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – T. 39. – №. 9. – C. 2147–2195.
45. Smaller B., Matheson M.S. Paramagnetic species produced by γ irradiation of organic compounds // *The Journal of Chemical Physics*. – 1958. – T. 28. – №. 6. – C. 1169–1178.
46. Ennis C., Yuan H., Sibener S.J., Kaiser R.I. On the chemical processing of hydrocarbon surfaces by fast oxygen ions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – T. 13. – №. 39. – C. 17870–17884.
47. Zhou L., Maity S., Abplanalp M., Turner A., Kaiser R.I. On the radiolysis of ethylene ices by energetic electrons and implications to the extraterrestrial hydrocarbon chemistry // *The Astrophysical Journal*. – 2014. – T. 790. – №. 1. – C. 38.
48. Abplanalp M.J., Kaiser R.I. Implications for extraterrestrial hydrocarbon chemistry: Analysis of ethylene (C_2H_4) and D_4 -ethylene (C_2D_4) ices exposed to ionizing radiation via combined infrared spectroscopy and reflectron time-of-flight mass spectrometry // *The Astrophysical Journal*. – 2017. – T. 836. – №. 2. – C. 195.
49. Lias S.G., Collin G.J., Rebert R.E., Ausloos P. Photolysis of Ethane at 11.6–11.8 eV // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – T. 52. – №. 4. – C. 1841–1851.
50. Chang Y., Yang J., Chen Z., Zhang Z., Yong Y., Qingming L., Zhigang H., Zhang W., Guorong W., Ingle R.A., Matthew B., Ashfold M.N.R., Yuan K., Yang X., Hansen C.S. Ultraviolet photochemistry of ethane: implications for the atmospheric chemistry of the gas giants // *Chemical science*. – 2020. – T. 11. – №. 19. – C. 5089–5097.

51. Scheer M. D., McNesby J., Klein R. Vacuum Photolysis of Solid Ethane at 77° K // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – T. 36. – №. 12. – C. 3504–3505.
52. Jackson W.M., Faris J., Buccos N.J. Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Ethane Films // *The Journal of Chemical Physics*. – 1966. – T. 45. – №. 11. – C. 4145–4148.
53. Davis D.R., Libby W.F., Meinschein W.G. Chemistry of Positive Ions. VI. Positive-Ion Chemistry in Solid Methane // *The Journal of Chemical Physics*. – 1966. – T. 45. – №. 12. – C. 4481–4492.
54. Timm D., Willard J.E. Absence of hydrogen atom production in radiolysis of solid hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1969. – T. 73. – №. 7. – C. 2403–2408.
55. Toriyama K., Iwasaki M., Nunome K. ESR studies of irradiated methane and ethane at 4.2 K and mechanism of pairwise trapping of radicals in irradiated alkanes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1979. – T. 71. – №. 4. – C. 1698–1705.
56. Hudson R.L., Moore M.H., Raines L.L. Ethane ices in the outer Solar System: Spectroscopy and chemistry // *Icarus*. – 2009. – T. 203. – №. 2. – C. 677–680.
57. Kim Y.S., Bennett C.J., Chen L.H., O'Brien K., Kaiser R.I. Laboratory studies on the irradiation of solid ethane analog ices and implications to Titan's chemistry // *The Astrophysical Journal*. – 2010. – T. 711. – №. 2. – C. 744–756.
58. Abplanalp M.J., Kaiser R.I. Complex hydrocarbon chemistry in interstellar and solar system ices revealed: A combined infrared spectroscopy and reflectron time-of-flight mass spectrometry analysis of ethane (C₂H₆) and D₆-ethane (C₂D₆) ices exposed to ionizing radiation // *The Astrophysical Journal*. – 2016. – T. 827. – №. 2. – C. 132.
59. Abplanalp M.J., Jones B.M., Kaiser R.I. Untangling the methane chemistry in interstellar and solar system ices toward ionizing radiation: a combined infrared and reflectron time-of-flight analysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – T. 20. – №. 8. – C. 5435–5468.
60. Knez C., Moore M.H., Ferrante R.F., Hudson R.L. Laboratory IR studies and astrophysical implications of C₂H₂-containing binary ices // *The Astrophysical Journal*. – 2012. – T. 748. – №. 2. – C. 95.
61. Wu C.Y.R., Judge D.L., Cheng B.-M., Shih W.-H., Yih T.-S., Ip W.H. Extreme Ultraviolet Photon-Induced Chemical Reactions in the C₂H₂-H₂O Mixed Ices at 10 K // *Icarus*. – 2002. – T. 156. – №. 2. – C. 456–473.

62. Hudson R.L., Moore M.H. Hydrocarbon radiation chemistry in ices of cometary relevance // *Icarus*. – 1997. – T. 126. – №. 1. – C. 233–235.
63. Moore M.H., Hudson R.L. Infrared Study of Ion-Irradiated Water-Ice Mixtures with Hydrocarbons Relevant to Comets // *Icarus*. – 1998. – T. 135. – №. 2. – C. 518–527.
64. Hudson R.L., Moore M.H. Solid-Phase Formation of Interstellar Vinyl Alcohol // *The Astrophysical Journal*. – 2003. – T. 586. – №. 1. – C. L107.
65. Chuang K.J., Fedoseev G., Scirè C., Baratta G.A., Jäger C., Henning T., H. Linnartz H., Palumbo M.E. Formation of complex organic molecules in molecular clouds: acetaldehyde, vinyl alcohol, ketene, and ethanol via the “energetic” processing of C_2H_2 ice // *Astronomy & Astrophysics*. – 2021. – T. 650. – C. A85.
66. Hudson R.L., Loeffler M.J. Ketene Formation in Interstellar Ices: A Laboratory Study // *The Astrophysical Journal*. – 2013. – T. 773. – №. 2. – C. 109.
67. De Barros A.L.F., da Silveira E.F., Fulvio D., Rothard H., Boduch P. Ion irradiation of ethane and water mixture ice at 15 K: Implications for the solar system and the ISM // *The Astrophysical Journal*. – 2016. – T. 824. – №. 2. – C. 81.
68. Bergner J.B., Öberg K.I., Rajappan M. Oxygen atom reactions with C_2H_6 , C_2H_4 , and C_2H_2 in ices // *The Astrophysical Journal*. – 2019. – T. 874. – №. 2. – C. 115.
69. Bennett C.J., Osamura Y., Lebar M.D., Kaiser R.I. Laboratory Studies on the Formation of Three C_2H_4O Isomers—Acetaldehyde (CH_3CHO), Ethylene Oxide (*c*- C_2H_4O), and Vinyl Alcohol (CH_2CHOH)—in Interstellar and Cometary Ices // *The Astrophysical Journal*. – 2005. – T. 634. – №. 1. – C. 698–711.
70. Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., Ehrenfreund P., d’Hendecourt L. One possible origin of ethanol in interstellar medium: Photochemistry of mixed CO_2 – C_2H_6 films at 11 K. A FTIR study // *Chemical physics*. – 2007. – T. 334. – №. 1–3. – C. 128–137.
71. Zhou L., Kaiser R.I., Gao L.G., Chang A.H.H., Liang M.-C., Yung Y.L. Pathways to Oxygen-Bearing Molecules in the Interstellar Medium and in Planetary Atmospheres: Cyclopropanone (*c*- C_3H_2O) and Propynal ($HCCCHO$) // *The Astrophysical Journal*. – 2008. – T. 686. – №. 2. – C. 1493.
72. Abplanalp M.J., Kaiser R.I. On the formation of complex organic molecules in the interstellar medium: untangling the chemical complexity of carbon monoxide–hydrocarbon containing ice analogues exposed to ionizing radiation via a combined

- infrared and reflectron time-of-flight analysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 31. – C. 16949–16980.
73. Kleimeier N.F., Abplanalp M.J., Johnson R.N., Gozem S., Wandishin J., Shingledecker C.N., Kaiser R.I. Cyclopropenone ($c\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}$) as a Tracer of the Nonequilibrium Chemistry Mediated by Galactic Cosmic Rays in Interstellar Ices // *The Astrophysical Journal*. – 2021. – T. 911. – №. 1. – C. 24.
74. Wang J., Kleimeier N.F., Johnson R.N., Gozem S., Abplanalp M.J., Turner A.M., Marks A.M., Kaiser R.I. Photochemically triggered cheletropic formation of cyclopropenone ($c\text{-C}_3\text{H}_2\text{O}$) from carbon monoxide and electronically excited acetylene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – T. 24. – №. 29. – C. 17449–17461.
75. Abplanalp M.J., Borsuk A., Jones B.M., Kaiser R.I. On the formation and isomer specific detection of propenal ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$) and cyclopropanone ($c\text{-C}_3\text{H}_4\text{O}$) in interstellar model ices – a combined FTIR and reflectron time-of-flight mass spectroscopic study // *The Astrophysical Journal*. – 2015. – T. 814. – №. 1. – C. 45.
76. Mirsaleh-Kohan N., Esmaili S., Bass A.D., Huels M.A., Sanche L. Chemical transformation of molecular ices containing N_2O and C_2D_2 by low energy electrons: New chemical species of astronomical interest // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – T. 154. – №. 22. – C. 224706.
77. Jacox M.E. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. Supplement B // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2003. – T. 32. – №. 1. – C. 1–441.
78. Milligan D.E., Jacox M.E., Abouaf-Marguin L. Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Acetylene in Inert Matrices. Spectroscopic Study of the Species C_2 // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – T. 46. – №. 12. – C. 4562–4570.
79. Maier G., Lautz C. Laser Irradiation of Monomeric Acetylene and the T-Shaped Acetylene Dimer in Xenon and Argon Matrices // *European journal of organic chemistry*. – 1998. – T. 1998. – №. 5. – C. 769–776.
80. Wu Y.J., Lin M.Y., Chou S.L., Chen H.F., Lu H.C., Chen H.K., Cheng B.M. Photolysis of Ethyne in Solid Neon and Synthesis of Long-Chain Carbon Clusters with Vacuum-Ultraviolet Light // *The Astrophysical Journal*. – 2010. – T. 721. – №. 1. – C. 856–863.
81. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyulpina I.V., Logacheva E.A., Tyurin D.A. Chemical reactions in the xenon-acetylene systems irradiated with fast electrons at 16

- K: formation of xenon-containing molecules and radicals // Russian chemical bulletin. – 2005. – T. 54. – №. 6. – C. 1458–1466.
82. Kameneva S.V., Kobzarenko A.V., Feldman V.I. Kinetics and mechanism of the radiation-chemical synthesis of krypton hydrides in solid krypton matrices // Radiation Physics and Chemistry. – 2015. – T. 110. – C. 17–23.
83. Lukianova M.A., Feldman V.I. Direct evidence for a single-step radiation-induced assembling of benzene ring from acetylene trimer at cryogenic temperatures // Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – T. 183. – C. 109417.
84. Wu Y.J., Lin M.Y., Cheng B.M., Chen H.F., Lee Y.P. Infrared absorption spectra of vinyl radicals isolated in solid Ne // The Journal of chemical physics. – 2008. – T. 128. – №. 20. – C. 204509.
85. Muto H., Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. Radiolysis of alkanes and olefines in xenon matrices at 4.2 K as studied by ESR: Formation and trapping of hydrogen atoms and their subsequent reactions at cryogenic temperatures // Radiation Physics and Chemistry (1977). – 1982. – T. 19. – №. 3. – C. 201–208.
86. Okabe H. Photochemistry of small molecules. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978. – 431 c.
87. Lee E.K.C., Lewis R.S. Photochemistry of simple aldehydes and ketones in the gas phase // Advances in Photochemistry / (под ред. J.N. Pitts, Jr, G. S. Hammond, K. Gollnick) – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980. – T. 12. – C. 1–96.
88. Xiao H., Maeda S., Morokuma K. CASPT2 study of photodissociation pathways of ketene // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – T. 117. – №. 32. – C. 7001–7008.
89. Glass G.P., Kumaran S.S., Michael J.V. Photolysis of Ketene at 193 nm and the Rate Constant for H + HCCO at 297 K // The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – T. 104. – №. 36. – C. 8360–8367.
90. Fockenberg C. Product study of the photolysis of ketene and ethyl ethynyl ether at 193.3 nm // The Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – T. 109. – №. 32. – C. 7140–7150.
91. Lu I.C., Lee S.H., Lee Y.T., Yang X. Photodissociation dynamics of ketene at 157.6 nm // The Journal of chemical physics. – 2006. – T. 124. – №. 2. – C. 024324.

92. Ibrahim M., Guillemin J.C., Krim L. VUV photo-polymerization of ketene under interstellar conditions: from the dilute phase to the condensed phase // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2022. – T. 514. – №. 3. – C. 3754–3764.
93. Burkholder J.B.; Sander S.P.; Abbatt J.P.D.; Barker J.R.; Cappa C.; Crouse J.D.; Dibble T.S.; Huie R.E.; Kolb C.E.; Kurylo M.J.; Orkin V.L.; Percival C.J.; Wilmouth D.M.; Wine P.H. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies: evaluation number 19. – Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2020, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
94. Toulson B.W., Kapnas K.M., Fishman D.A., Murray C. Competing pathways in the near-UV photochemistry of acetaldehyde // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – T. 19. – №. 22. – C. 14276–14288.
95. Lee K.L.K., Quinn M.S., Maccarone A.T., Nauta K., Houston P.L., Reid S.A., Jordan M.J.T., Kable S.H. Two roaming pathways in the photolysis of CH₃CHO between 328 and 308 nm // *Chemical Science*. – 2014. – T. 5. – №. 12. – C. 4633–4638.
96. Clubb A.E., Jordan M.J., Kable S.H., Osborn D.L. Phototautomerization of acetaldehyde to vinyl alcohol: A primary process in UV-irradiated acetaldehyde from 295 to 335 nm // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – T. 3. – №. 23. – C. 3522–3526.
97. Harrison A.W., Kharazmi A., Shaw M.F., Quinn M.S., Lee K.K., Nauta K., Rowell M.J., Jordan T., Kable S.H. Dynamics and quantum yields of H₂+CH₂CO as a primary photolysis channel in CH₃CHO // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 26. – C. 14284–14295.
98. Morajkar P., Bossolasco A., Schoemaeker C., Fittschen C. Photolysis of CH₃CHO at 248 nm: Evidence of triple fragmentation from primary quantum yield of CH₃ and HCO radicals and H atoms // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – T. 140. – №. 21. – C. 214308.
99. Hung K.C., Tsai P.Y., Li H.K., Lin K.C. Photodissociation of CH₃CHO at 248 nm by time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy: verification of roaming and triple fragmentation // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – T. 140. – №. 6. – C. 064313.

100. Yang C.H., Bhattacharyya S., Liu L., Fang W.H., Liu K. Real-time tracking of the entangled pathways in the multichannel photodissociation of acetaldehyde // *Chemical science*. – 2020. – Т. 11. – №. 25. – С. 6423–6430.
101. Yang C.H., Bhattacharyya S., Liu K. Time-Resolved Pair-Correlated Imaging of the Photodissociation of Acetaldehyde at 267 nm: Pathway Partitioning // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – Т. 125. – №. 29. – С. 6450–6460.
102. Lee S.H. Dynamics of multidissociation paths of acetaldehyde photoexcited at 157 nm: Branching ratios, distributions of kinetic energy, and angular anisotropies of products // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Т. 131. – №. 17. – С. 174312.
103. Zeldes H., Livingston R. Paramagnetic Resonance Study of Liquids during Photolysis. IV. Free Radicals from Acetaldehyde, Diacetyl, and Acetoin // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – Т. 47. – №. 4. – С. 1465–1472.
104. Dohmaru T., Taniguchi S. Gamma radiolysis of acetaldehyde vapor. // *Annual report of Osaka Prefectural Radiation Research Institute*. – 1971. – Т. 12. – С. 86–90.
105. Kapnas K.M., McCaslin L.M., Murray C. UV photofragmentation dynamics of acetaldehyde cations prepared by single-photon VUV ionization // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Т. 21. – №. 26. – С. 14214–14225.
106. Пшежецкий С.Я. Котов А.Г., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии // *Москва: Химия*, 1972. – 480 с.
107. Burean E., Swiderek P. Electron-induced reactions in condensed acetaldehyde: Identification of products and energy-dependent cross sections // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Т. 112. – №. 49. – С. 19456–19464.
108. Hudson R. L., Ferrante R. F. Quantifying acetaldehyde in astronomical ices and laboratory analogues: IR spectra, intensities, ¹³C shifts, and radiation chemistry // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2020. – Т. 492. – №. 1. – С. 283–293.
109. Kleimeier N.F., Kaiser R.I. Interstellar Enolization-Acetaldehyde (CH₃CHO) and Vinyl Alcohol (H₂CCH(OH)) as a Case Study // *ChemPhysChem*. – 2021. – Т. 22. – №. 12. – С. 1229–1236.
110. Kleimeier N.F., Turner A.M., Fortenberry R.C., Kaiser R.I. On the Formation of the Popcorn Flavorant 2,3-Butanedione (CH₃COCOCH₃) in Acetaldehyde-Containing Interstellar Ices // *ChemPhysChem*. – 2020. – Т. 21. – №. 14. – С. 1531–1540.

111. Maity S., Kaiser R.I., Jones B.M. Formation of Ketene (H_2CCO) in Interstellar Analogous Methane (CH_4)–Carbon Monoxide (CO) Ices: A Combined FTIR and Reflectron Time-Of-Flight Mass Spectroscopic Study // *The Astrophysical Journal*. – 2014. – T. 789. – №. 1. – C. 36.
112. Haller I., Pimentel G.C. Reaction of oxygen atoms with acetylene to form ketene // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – T. 84. – №. 15. – C. 2855–2857.
113. Abplanalp M.J., Gozem S., Krylov A.I., Shingledecker C.N., Herbst E., Kaiser R.I. A study of interstellar aldehydes and enols as tracers of a cosmic ray-driven nonequilibrium synthesis of complex organic molecules // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – T. 113. – №. 28. – C. 7727–7732.
114. Hawkins M., Andrews L. Reactions of Atomic Oxygen with Ethene in Solid Argon. The infrared spectrum of vinyl alcohol // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – T. 105. – №. 9. – C. 2523–2530.
115. Kleimeier N.F., Eckhardt A.K., Kaiser R.I. A Mechanistic Study on the Formation of Acetic Acid (CH_3COOH) in Polar Interstellar Analog Ices Exploiting Photoionization Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometry // *The Astrophysical Journal*. – 2020. – T. 901. – №. 1. – C. 84.
116. Kleimeier N.F., Eckhardt A.K., Schreiner P.R., Kaiser R.I. Interstellar formation of biorelevant pyruvic acid (CH_3COCOOH) // *Chem*. – 2020. – T. 6. – №. 12. – C. 3385–3395.
117. Hochstrasser R., Wirz J. Reversible photoisomerization of ketene to ethynol // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1990. – T. 29. – №. 4. – C. 411–413.
118. Hochstrasser R., Wirz J. Ethynol: photochemical generation in an argon matrix, IR spectrum, and photoisomerization to ketene // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1989. – T. 28. – №. 2. – C. 181–183.
119. Bhattacharya D., Willard J.E. Reactions of methylene with methylene and methyl in methane and xenon matrices // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1982. – T. 86. – №. 6. – C. 967–970.
120. Védova C.O.D., Sala O. Raman and infrared spectra and photochemical behaviour of acetaldehyde isolated in matrices // *Journal of Raman spectroscopy*. – 1991. – T. 22. – №. 9. – C. 505–507.

121. Schriver A., Coanga J.M., Schriver-Mazzuoli L., Ehrenfreund P. Vibrational spectra and UV photochemistry of $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ thin films and $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ in amorphous water ice // *Chemical physics*. – 2004. – Т. 303. – №. 1–2. – С. 13–25.
122. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyulpina I.V. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Т. 5. – №. 9. – С. 1769–1774.
123. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Shmakova N.A. Radiation chemistry of organic molecules in solid rare gas matrices: 2. Selective deprotonation of the primary radical cations upon irradiation of oxygen-containing molecules in xenon matrices // *High Energy Chemistry*. – 2001. – Т. 35. – №. 5. – С. 319–327.
124. Рязанцев С.В. Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и разложения кислородсодержащих органических молекул и радикалов при криогенных температурах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2017. – Режим доступа: <http://istina.msu.ru/dissertations/83998765/>.
125. Zasimov P.V., Belousov A.V., Baranova I.A., Feldman V.I. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – Т. 177. – С. 109084.
126. Henley E.J., Johnson E.R. *Chemistry and physics of high energy reactions*. Washington, D.C.: Washington, D.C. Press, 1969. 475 с.
127. Eggermont G. Buysse, J., Janssens, A., Thielens, G., Jacobs, R. Discrepancies in molar extinction coefficients of Fe^{3+} in Fricke dosimetry // *National and international standardization of radiation dosimetry* – 1978. – Т. 2. – С. 317–333.
128. Allison J. et al. Recent developments in Geant4 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2016. – Т. 835. – С. 186–225.
129. Hubbell J.H., Seltzer S.M. *Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest*. – National Inst. of Standards and Technology-PL, Gaithersburg, MD (United States). Ionizing Radiation Div., 1995. – №. PB-95-220539/XAB; NISTIR-5632.

130. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian chemical bulletin. – 2005. – T. 54. – №. 3. – C. 820–826.
131. Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A., Head-Gordon M.A. fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // Chemical Physics Letters. – 1989. – T. 157. – №. 6. – C. 479–483.
132. Laikov D.N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations // Theoretical Chemistry Accounts. – 2019. – T. 138. – №. 3. – C. 1–13.
133. Schaftenaar G., Noordik J.H. Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures // Journal of computer-aided molecular design. – 2000. – T. 14. – №. 2. – C. 123–134.
134. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins // Journal of computer-aided molecular design. – 2017. – T. 31. – №. 9. – C. 789–800.
135. Bartlett R.J., Park Y.C., Bauman N.P., Melnichuk A., Ranasinghe D., Ravi M., Perera A. Index of multi-determinantal and multi-reference character in coupled-cluster theory // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – T. 153. – №. 23. – C. 234103.
136. Cioslowski J. A new population analysis based on atomic polar tensors // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – T. 111. – №. 22. – C. 8333–8336.
137. Rutkowski K.S., Melikova S.M., Smirnov D.A., Rodziewicz P., Koll A. Infrared studies of acetylene dissolved in liquefied Ar, Kr, N₂, CO, and CO₂ // Journal of molecular structure. – 2002. – T. 614. – №. 1–3. – C. 305–313.
138. Weber R.T. WIN-EPR SIMFONIA manual, Ver. 1.2. Billerica, MA: Bruker Instruments, Inc., 1995, 137 c.
139. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of magnetic resonance. – 2006. – T. 178. – №. 1. – C. 42–55.
140. Ryazantsev S.V., Zasimov P.V., Feldman V.I. X-ray radiolysis of C₂ hydrocarbons in cryogenic media // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – T. 151. – C. 253–260.
141. Shimanouchi T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated. Washington, D.C.: National Bureau of Standards. 1972. T. 1. 160 c.

142. Forney D., Jacox M., Thompson W.E. The infrared and near-infrared spectra of HCC and DCC trapped in solid neon // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1995. – T. 170. – №. 1. – C. 178–214.
143. Frosch R.P. C_2 and C_2^- Spectra Produced by the X Irradiation of Acetylene in Rare-Gas Matrices // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – T. 54. – №. 6. – C. 2660–2666.
144. Kunttu H.M., Seetula J.A. Photogeneration of ionic species in Ar, Kr and Xe matrices doped with HCl, HBr and HI // *Chemical physics*. – 1994. – T. 189. – №. 2. – C. 273–292.
145. Andrews L., Kushto, G.P., Zhou, M., Willson, S.P., Souter, P.F. Infrared spectrum of CCH^+ in solid argon and neon // *The Journal of chemical physics*. – 1999. – T. 110. – №. 9. – C. 4457–4466.
146. Rytter E., Gruen D.M. Infrared spectra of matrix isolated and solid ethylene. Formation of ethylene dimers // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1979. – T. 35. – №. 3. – C. 199–207.
147. Tanskanen H., Khriachtchev L., Räsänen M., Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyurin D.A. Infrared absorption and electron paramagnetic resonance studies of vinyl radical in noble-gas matrices // *The Journal of chemical physics*. – 2005. – T. 123. – №. 6. – C. 064318.
148. Pacansky J., Dupuis M. Assignment of the infrared spectrum for the ethyl radical // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – T. 104. – №. 2. – C. 415–421.
149. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. Structures and reactions of radical cations of some prototype alkanes in low temperature solids as studied by ESR spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – T. 77. – №. 12. – C. 5891–5912.
150. Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-induced chemistry in the $C_2H_2-H_2O$ system at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2020. – T. 491. – №. 4. – C. 5140–5150.
151. Zasimov P.V., Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. $C_2H_2 \cdots CO$ complex and its radiation-induced transformations: a building block for cold synthetic astrochemistry // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2021. – T. 506. – №. 3. – C. 3499–3510.

152. Zasimov P.V., Tyurin D.A., Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Formation and Evolution of $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ Radical Cations: A Computational and Matrix Isolation Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – T. 144. – №. 18. – C. 8115–8128.
153. Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Matrix-Isolation Studies on the Radiation-Induced Chemistry in $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Systems: Reaction of Oxygen Atoms and Formation of HOCO radical // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – T. 119. – №. 11. – C. 2578–2586.
154. Ryazantsev S.V., Duarte L., Feldman V.I., Khriachtchev L. VUV photochemistry of the $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}$ complex in noble-gas matrices: formation of the $\text{OH}\cdots\text{CO}$ complex and the HOCO radical // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – T. 19. – №. 1. – C. 356–365.
155. Engdahl A., Nelander B. The acetylene-water complex. A matrix isolation study // *Chemical physics letters*. – 1983. – T. 100. – №. 2. – C. 129–132.
156. Andersen J., Heimdal J., Nelander B., Wugt Larsen R. Competition between weak $\text{OH}\cdots\pi$ and $\text{CH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds: THz spectroscopy of the $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}$ complexes // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – T. 146. – №. 19. – C. 194302.
157. Peterson K.I., Klemperer W. Water–hydrocarbon interactions: Rotational spectroscopy and structure of the water–acetylene complex // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – T. 81. – №. 9. – C. 3842–3845.
158. Block P.A., Marshall M.D., Pedersen L.G., Miller R.E. Wide amplitude motion in the water–carbon dioxide and water–acetylene complexes // *The Journal of chemical physics*. – 1992. – T. 96. – №. 10. – C. 7321–7332.
159. Rezaei M., Moazzen-Ahmadi N., McKellar A.R.W. Infrared spectra of acetylene–water complexes: $\text{C}_2\text{D}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{-HDO}$, and $\text{C}_2\text{D}_2\text{-D}_2\text{O}$ // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2012. – T. 272. – №. 1. – C. 19–22.
160. Didriche K., Földes T. High-resolution overtone spectra of molecular complexes // *Molecular Physics*. – 2013. – T. 111. – №. 3. – C. 355–364.
161. Frisch M.J., Pople J.A., Del Bene J.E. Hydrogen bonds between firstrow hydrides and acetylene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – T. 78. – №. 6. – C. 4063–4065.

162. Tzeli D., Mavridis A., Xantheas S.S. A first principles study of the acetylene–water interaction // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – T. 112. – №. 14. – C. 6178–6189.
163. Moore C.B., Pimentel G.C. Infrared spectrum and vibrational potential function of ketene and the deuterated ketenes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – T. 38. – №. 12. – C. 2816–2829.
164. Dubost H. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // *Chemical Physics*. – 1976. – T. 12. – №. 2. – C. 139–151.
165. Govender M.G., Ford T.A. The infrared spectrum of matrix-isolated methane–rotation or dimerization? // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – T. 550. – C. 445–454.
166. Maçôdas E.M.S., Khriachtchev L., Fausto R., Räsänen M. Photochemistry and Vibrational Spectroscopy of the Trans and Cis Conformers of Acetic Acid in Solid Ar // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – T. 108. – №. 16. – C. 3380–3389.
167. Guennoun Z., Couturier-Tamburelli I., Combes S., Aycard J.P., Pietri N. Reaction path of UV photolysis of matrix isolated acetyl cyanide: Formation and identification of ketenes, zwitterion, and keteneimine intermediates // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – T. 109. – №. 51. – C. 11733–11741.
168. Ryazantsev S.V., Tarroni R., Feldman V.I., Khriachtchev L. Effect of Noncovalent Interactions on Vibronic Transitions: An Experimental and Theoretical Study of the $C_2H \cdots CO_2$ Complex // *ChemPhysChem*. – 2017. – T. 18. – №. 8. – C. 949–958.
169. Gesser H., Steacie E.W.R. The photolysis of ketene in the presence of hydrogen // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1956. – T. 34. – №. 2. – C. 113–122.
170. Moore C.B., Pimentel G.C. Solid Infrared Spectra, Assignment and Vibrational Potential Function of Diazomethane // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – T. 40. – №. 2. – C. 342–355.
171. Kameneva S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Characterization of $HCN \cdots CO$ complex and its radiation-induced transformation to $HNC \cdots CO$ in cold media: an experimental and theoretical investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – T. 19. – №. 35. – C. 24348–24356.
172. Sander W., Bucher G., Wierlacher S. Carbenes in matrixes: spectroscopy, structure, and reactivity // *Chemical reviews*. – 1993. – T. 93. – №. 4. – C. 1583–1621.

173. Legon A.C., Wallwork A.L., Bevan J.W., Wang Z. Is the carbon monoxide-acetylene dimer semirigid? Evidence from its rotational spectrum // *Chemical physics letters*. – 1991. – T. 180. – №. 1–2. – C. 57–62.
174. Roehrig M.A., Kukolich S.G. The microwave spectrum and structure for the HCCH-CO complex // *Chemical physics letters*. – 1992. – T. 188. – №. 3–4. – C. 232–236.
175. Germann T.C., Tschopp S.L., Gutowsky H.S. Microwave spectrum, dipole moment, and dynamic structure of the “linear” HCCH-CO dimer // *The Journal of chemical physics*. – 1992. – T. 97. – №. 3. – C. 1619–1623.
176. Marshall M.D., Prichard D.G., Muentner J.S. Vibration-rotation spectrum of the acetylene-carbon monoxide van der Waals molecule in the 3 μ region // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – T. 90. – №. 11. – C. 6049–6054.
177. Marshall M.D., Kim J., Hu T. A., Sun L.H., Muentner J.S. Verification of the linear, carbon bonded structure for HCCH-CO from vibration-rotation spectra of the ^{12}CO and ^{13}CO containing species // *The Journal of chemical physics*. – 1991. – T. 94. – №. 9. – C. 6334–6335.
178. Beck R.D., Maki A.G., Tseng S.-H., Watts R.O. Infrared Spectrum of $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_2\text{-CO}$ in the C-H Stretching Region: Examples of Multiple Coupling of States in a Near Continuum of States // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1993. – T. 158. – №. 2. – C. 306–317.
179. Hünig I., Oudejans L., Miller R.E. Infrared Optothermal Spectroscopy of N_2 – and OC-DCCH: The C-H Stretching Region // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2000. – T. 204. – №. 1. – C. 148–152.
180. Kawashima Y., Nishizawa K. Pulsed molecular beam infrared absorption spectroscopy of HCCH-CO // *Chemical physics letters*. – 1996. – T. 253. – №. 1–2. – C. 77–80.
181. Anstey J.A., Brookes M.D., McKellar A.R.W. Perturbations in the Infrared Spectrum of the HCCH-CO Complex: The CO Stretching Region // *Journal of molecular spectroscopy*. – 1999. – T. 194. – №. 2. – C. 281–282.
182. Rivera-Rivera L.A., McElmurry B.A., Wang Z., Leonov I.I., Lucchese R.R., Bevan J.W. Morphed intermolecular potential of OC:HCCH complex based on infrared quantum cascade laser spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – T. 522. – C. 17–22.

183. Barclay A.J., Mohandesi A., Michaelian K.H., McKellar A.R.W., Moazzen-Ahmadi N. Infrared observation of OC-C₂H₂, OC-(C₂H₂)₂ and their isotopologues // *Molecular Physics*. – 2018. – T. 116. – №. 23–24. – C. 3468–3474.
184. McDowell S.A.C., Buckingham A.D. Isotope effects on the stability of the carbon monoxide-acetylene van der Waals molecule and the hydrogen fluoride dimer // *Chemical physics letters*. – 1991. – T. 182. – №. 6. – C. 551–555.
185. Parish C.A., Augspurger J.D., Dykstra C.E. Weakly Bound Complexes of Carbon Monoxide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – T. 96. – №. 5. – C. 2069–2079.
186. Adamowicz L. C₂H₂-CO complex. Ab initio calculations with the coupled-cluster method and first-order correlation orbitals // *Chemical physics letters*. – 1992. – T. 192. – №. 2–3. – C. 199–204.
187. De Almeida W.B., Craw J.S. An MP2 study of the C₂H₂⋯CO complex and its isotopomers // *Chemical physics*. – 1993. – T. 169. – №. 2. – C. 185–193.
188. Jovan Jose K.V., Gadre S.R., Sundararajan K., Viswanathan K.S. Effect of matrix on IR frequencies of acetylene and acetylene-methanol complex: Infrared matrix isolation and ab initio study // *The Journal of chemical physics*. – 2007. – T. 127. – №. 10. – C. 104501.
189. Milligan D.E., Jacox M.E. Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbon flame bands // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – T. 51. – №. 1. – C. 277–288.
190. Ryazantsev S.V., Zasimov P.V., Feldman V.I. Radiation-induced synthesis of formic acid in the H₂O–CO system: A matrix isolation study // *Chemical Physics Letters*. – 2020. – T. 753. – C. 137540.
191. Brown R.D., Pullin D.E., Rice E.H., Rodler M. The infrared spectrum and force field of tricarbon monoxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – T. 107. – №. 26. – C. 7877–7880.
192. Botschwina P., Reisenauer H.P. C₃O: ab initio calculations and matrix IR spectra // *Chemical physics letters*. – 1991. – T. 183. – №. 3-4. – C. 217–222.
193. Jiang Q., Graham W.R.M. Fourier transform infrared observation of the ν₂ stretching mode of the HCCCO radical in solid Ar // *The Journal of chemical physics*. – 1993. – T. 98. – №. 12. – C. 9251–9255.

194. Szczepanski J., Ekern S., Vala M. Spectroscopy and Photochemistry of the $C_3 \cdot H_2O$ Complex in Argon Matrices // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99. – №. 20. – C. 8002–8012.
195. Chapman O.L., Miller M.D., Pitzenbergert S.M. Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Propadienone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – T. 109. – №. 22. – C. 6867–6868.
196. East A.L.L. The kinkiness of cumulenones: H_2C_3O , H_2C_4O , and H_2C_5O // *The Journal of chemical physics*. – 1998. – T. 108. – №. 9. – C. 3574–3584.
197. O’Sullivan P.J., Livingstone R.J., Liu Z., Davies P.B. Diode laser absorption spectroscopy of the ν_2 fundamental band of propadienone formed in a pyrolysis jet // *Molecular Physics*. – 2007. – T. 105. – №. 5–7. – C. 727–732.
198. Brown F.R., Finseth D.H., Miller F.A., Rhee K.H. The Vibrational Spectra of Cyclopropenone and Cyclopropenone- d_2 // *Journal of the American Chemical Society*. – 1975. – T. 97. – №. 5. – C. 1011–1017.
199. Cooksy A.L., Tao F.M., Klemperer W., Thaddeus P. Structures, Electronic Properties, and Isomerization of the HCCCO Radical // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99. – №. 28. – C. 11095–11100.
200. Ekern S., Szczepanski J., Vala M. An ab initio study of the C_3H_2O potential surface: a mechanism for propynal formation and destruction // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – T. 100. – №. 40. – C. 16109–16115.
201. Aoki K. Possible interstellar anions: C_nS^- and C_nO^- ($n = 2-8$) // *Advances in space research*. – 2011. – T. 47. – №. 11. – C. 2004–2018.
202. Petrie S., Bettens R.P., Freeman C.G., McEwan M.J. Ion-molecule chemistry of $H_nC_3O^+$, $C_3O_2^+$, and C_3O^+ // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – T. 97. – №. 51. – C. 13673–13676.
203. Petrie S., Bettens R.P., Freeman C.G., McEwan M.J. The ion chemistry of in dense interstellar clouds: an experimental study // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 1993. – T. 264. – №. 4. – C. 862–864.
204. Maclagan R.G.A.R., Sudkeaw P. Ab initio study of C_nO , C_nO^+ and C_nHO^+ species // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1993. – T. 89. – №. 18. – C. 3325–3329.

205. Thorwirth S., Harding M.E., Asvany O., Brünken S., Jusko P., Lee K.L.K., Salomon T., McCarthy M.C., Schlemmer S. Descendant of the X-ogen carrier and a 'mass of 69': infrared action spectroscopic detection of HC_3O^+ and HC_3S^+ // *Molecular Physics*. – 2020. – T. 118. – №. 19–20. – C. e1776409.
206. Herbst E., Smith D., Adams N.G. Ion-molecule synthesis of C_3O // *Astronomy and Astrophysics*. – 1984. – T. 138. – C. L13–L14.
207. Sieck L.W. Reactions of $(\text{CO}_2)_2^+$ and $(\text{CO})_2^+$ association ions // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1978. – T. 10. – №. 4. – C. 335–366.
208. Bouchoux G., Hoppilliard Y., Flament J.P., Terlouw J.K., Van der Valk F. Experimental and theoretical study of $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}]^+$ cations. Evidence for the existence of stable $[\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}]^+$ ions in the gas phase // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – T. 90. – №. 8. – C. 1582–1585.
209. Holmes J.L., Jobst K.J., Terlouw J.K. Small (Poly)Unsaturated Oxygen Containing Ions and Molecules: A Brief Assessment of Their Thermochemistry Based on Computational Chemistry // *European Journal of Mass Spectrometry*. – 2009. – T. 15. – №. 2. – C. 261–273.
210. Terlouw J.K., Holmes J.H., Lossing F.P. Ionized ethylidene ketene and its homologue methylene ketene // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1983. – T. 61. – №. 8. – C. 1722–1724.
211. Maquestiau A., Pauwels P., Flammang R., Lorencak P., Wentrup C. Unsaturated ketenes: A study of their formation and rearrangement by tandem mass spectrometry and low-temperature infrared spectroscopy // *Organic mass spectrometry*. – 1986. – T. 21. – №. 5. – C. 259–265.
212. Harshbarger W.R., Kuebler N.A., Robin M.B. Electronic structure and spectra of small rings. V Photoelectron and electron impact spectra of cyclopropenone // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – T. 60. – №. 2. – C. 345–350.
213. von Niessen W., Bieri G., Åsbrink L. 30.4-nm He (II) photoelectron spectra of organic molecules: Part III. Oxo-compounds (C, H, O). // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1980. – T. 21. – №. 2. – C. 175–191.
214. Opitz J. Photoionization of propynal in the gas phase // *International journal of mass spectrometry and ion processes*. – 1991. – T. 107. – №. 3. – C. 503–513.

215. Derbali I., Hrodmarsson H.R., Gouid Z., Schwell M., Gazeau M.C., Guillemin J.C., Hochlaf M., Alikhani M.E., Zins E.L. Photoionization and dissociative photoionization of propynal in the gas phase: theory and experiment // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 26. – C. 14053–14062.
216. Rupper P., Merkt F. Intense narrow-bandwidth extreme ultraviolet laser system tunable up to 20 eV // *Review of scientific instruments*. – 2004. – T. 75. – №. 3. – C. 613–622.
217. Erman P., Karawajczyk A., Rachlew-Källne E., Strömholm C., Larsson J., Persson A., Zerne R. Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy // *Chemical physics letters*. – 1993. – T. 215. – №. 1–3. – C. 173–178.
218. Yuan H., Cremer D. The expectation value of the spin operator S^2 as a diagnostic tool in coupled cluster theory: the advantages of using UHF-CCSD theory for the description of homolytic dissociation // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – T. 324. – №. 5–6. – C. 389–402.
219. Kitsaras M.-P., Stopkowicz S. Spin contamination in MP2 and CC2, a surprising issue // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – T. 154. – №. 13. – C. 131101.
220. Lee T.J., Rice J.E., Schaefer III, H.F. The infrared spectrum of the acetylene radical cation $C_2H_2^+$. A theoretical study using SCF, MCSCF, and CI methods // *The Journal of Chemical Physics*. – 1987. – T. 86. – №. 5. – C. 3051–3053.
221. Parshutkina A.A., Feldman V.I. IR spectroscopic study of the intermediate products of low-temperature radiolysis of sulfur hexafluoride // *High Energy Chemistry*. – 2001. – T. 35. – №. 3. – C. 204–206.
222. Cochran E.L., Bowers V.A., Foner S.N., Jen C.K. Multiple Trapping Sites for Hydrogen Atoms in Solid Argon // *Physical Review Letters*. – 1959. – T. 2. – №. 2. – C. 43–45.
223. Yamada T., Komaguchi K., Shiotani M., Benetis N.P., Sørnes A.R. High-resolution EPR and quantum effects on CH_3 , CH_2D , CHD_2 , and CD_3 radicals under argon matrix isolation conditions // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – T. 103. – №. 25. – C. 4823–4829.
224. Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. ESR study of ethynyl and vinyl free radicals // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – T. 40. – №. 1. – C. 213–220.

225. Graham W.R.M., Dismuke K.I., Weltner Jr W. C₂H radical: ¹³C hyperfine interaction and optical spectrum // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – T. 60. – №. 10. – C. 3817–3823.
226. Kasai P.H. Electron spin resonance studies of vinyl, propargyl, and butatrienyl radicals isolated in argon matrices // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – T. 94. – №. 17. – C. 5950–5956.
227. Adrian F.J., Cochran E.L., Bowers V.A. ESR spectrum and structure of the formyl radical // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – T. 36. – №. 6. – C. 1661–1672.
228. Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Experimental determination of the absolute infrared absorption intensities of formyl radical HCO // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – T. 187. – C. 39–42.
229. Feldman V.I., Sukhov F., Orlov A., Kadam R., Itagaki Y., Lund A. Effect of matrix and substituent on the electronic structure of trapped benzene radical cations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – T. 2. – №. 1. – C. 29–35.
230. Agúndez M., Cernicharo J., Guélin M. Discovery of interstellar ketenyl (HCCO), a surprisingly abundant radical // *Astronomy & Astrophysics*. – 2015. – T. 577. – C. L5.
231. Irvine W.M., Brown R.D., Cragg D.M., Friberg P., Godfrey P.D., Kaifu N., Matthews H.E., Ohishi M., Suzuki H., Takeo H. A new interstellar polyatomic molecule-Detection of propynal in the cold cloud TMC-1 // *The Astrophysical Journal*. – 1988. – T. 335. – C. L89–L93.
232. Hollis J.M., Remijan A.J., Jewell P.R., Lovas F.J. Cyclopropanone (c-H₂C₃O): A new interstellar ring molecule // *The Astrophysical Journal*. – 2006. – T. 642. – №. 2. – C. 933.
233. Matthews H.E., Irvine W.M., Friberg P., Brown R.D., Godfrey P.D. A new interstellar molecule: tricarbon monoxide // *Nature*. – 1984. – T. 310. – №. 5973. – C. 125–126.
234. Cernicharo J., Agúndez M., Cabezas C., Tercero B., Marcelino N., Fuentetaja R., Pardo J.R., de Vicente P. Discovery of HCCCO and C₅O in TMC-1 with the QUIJOTE line survey // *Astronomy & Astrophysics*. – 2021. – T. 656. – C. L21.
235. Urso R.G. et al. C₂O and C₃O in low-mass star-forming regions // *Astronomy & Astrophysics*. – 2019. – T. 628. – C. A72.

236. Lattelais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C. Interstellar complex organic molecules and the minimum energy principle // *The Astrophysical Journal*. – 2009. – T. 696. – №. 2. – C. L133.
237. Shingledecker C.N., Álvarez-Barcia S., Korn V.H., Kästner J. The Case of H₂C₃O Isomers, Revisited: Solving the Mystery of the Missing Propadienone // *The Astrophysical Journal*. – 2019. – T. 878. – №. 2. – C. 80.
238. Jamieson C.S., Mebel A.M., Kaiser R.I. Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. – 2006. – T. 163. – №. 1. – C. 184–206.
239. Zasimov P.V., Sanochkina E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of acetaldehyde molecules at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – T. 24. – №. 1. – C. 419–432.
240. Hollenstein H., Günthard H.H. Solid state and gas infrared spectra and normal coordinate analysis of 5 isotopic species of acetaldehyde // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1971. – T. 27. – №. 10. – C. 2027–2060.
241. Wiberg K.B., Thiel Y., Goodman L., Leszczynski J. Acetaldehyde: Harmonic Frequencies, Force Field, and Infrared Intensities // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99. – №. 38. – C. 13850–13864.
242. Estep M.L., Morgan W.J., Winkles A.T., Abbott A.S., Villegas-Escobar N., Mullinax J.W., Turner W.E., Wang X., Turney J.M., Schaefer III H.F. Radicals derived from acetaldehyde and vinyl alcohol // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – T. 19. – №. 40. – C. 27275–27287.
243. Das P., Lee Y. P. Bimolecular reaction of CH₃+CO in solid p-H₂: infrared absorption of acetyl radical (CH₃CO) and CH₃-CO complex // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – T. 140. – №. 24. – C. 244303.
244. Jacox M.E. The reaction of F atoms with acetaldehyde and ethylene oxide. Vibrational spectra of the CH₃CO and CH₂CHO free radicals trapped in solid argon // *Chemical Physics*. – 1982. – T. 69. – №. 3. – C. 407–422.
245. Milligan D.E., Jacox M.E. Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Study of the Products of the Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Methane in Ar and N₂ Matrices. The Infrared Spectrum of the Free Radical CH₃ // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – T. 47. – №. 12. – C. 5146–5156.

246. Jacox M.E., Milligan D.E., Moll N.G., Thompson W.E. Matrix-isolation infrared spectrum of the free radical CCO // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – T. 43. – №. 10. – C. 3734–3746.
247. Jones L.H., Ekberg S.A. Hindered rotation and site structure of CD₄ trapped in rare gas solids // *The Journal of chemical physics*. – 1987. – T. 87. – №. 8. – C. 4368–4370.
248. Ozerov G.K., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. Accommodation of a dimer in an Ar-like lattice: exploring the generic structural motifs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 30. – C. 16549–16563.
249. Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Mechanisms of radiation-induced degradation of CFC₃ and CF₂Cl₂ in noble-gas matrixes: an evidence for “hot” ionic channels in the solid phase // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – T. 120. – №. 40. – C. 7847–7858.
250. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y. Hydrogen atoms in solid xenon: trapping site structure, distribution, and stability as revealed by EPR studies in monoisotopic and isotopically enriched xenon matrices // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – T. 128. – №. 21. – C. 214511.
251. Han Y.C., Shepler B.C., Bowman J.M. Quasiclassical trajectory calculations of the dissociation dynamics of CH₃CHO at high energy yield many products // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – T. 2. – №. 14. – C. 1715–1719.
252. Forney D., Jacox M.E., Thompson W.E. Infrared spectra of trans-HOCO, HCOOH⁺, and HCO₂⁻ trapped in solid neon // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – T. 119. – №. 20. – C. 10814–10823.
253. Redington R.L. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of isotopically labeled formic acid monomers // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1977. – T. 65. – №. 2. – C. 171–189.
254. Terlouw J.K., Wezenberg J., Burgers P.C., Holmes J.L. New, stable isomers of [C₂H₄O]⁺, and [C₂H₄O₂]⁺, the radical cations [CH₃COH]⁺ and [CH₃OCOH]⁺ // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1983. – №. 20. – C. 1121–1123.
255. Apeloig Y., Karni M., Ciommer B., Depke G., Frenking G., Meyn S., Schmidt J., Schwarz H. [CH₃COH]⁺, the central intermediate in the isomerization–dissociation

- reactions of ionized vinyl alcohol // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1983. – №. 24. – C. 1497–1499.
256. Fridgen T.D., Parnis J.M. A density functional theory study of the catalytic role of Ar, Kr, Xe, and N₂ in the CH₃OH⁺ to CH₂OH₂⁺ isomerization reaction // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 1999. – T. 190. – C. 181–194.
257. Bennett C.J., Jamieson C.S., Osamura Y., Kaiser R.I. A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde [CH₃CHO (X¹A')] in interstellar ices // *The Astrophysical Journal*. – 2005. – T. 624. – №. 2. – C. 1097–1115.
258. Raston P.L., Agarwal J., Turney J.M., Schaefer H.F., Douberly G.E. The ethyl radical in superfluid helium nanodroplets: Rovibrational spectroscopy and ab initio computations // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – T. 138. – №. 19. – C. 194303.
259. Jiang G.J., Person W.B., Brown K.G. Absolute infrared intensities and band shapes in pure solid CO and CO in some solid matrices // *The Journal of Chemical Physics*. – 1975. – T. 62. – №. 4. – C. 1201–1211.
260. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22, May 2022, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>, DOI:10.18434/T47C7Z.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю – доктору химических наук, профессору Владимиру Исаевичу Фельдману за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку этого исследования.

Автор выражает глубокую признательность Сергею Викторовичу Рязанцеву, Даниилу Александровичу Тюрину и Елизавете Владимировне Саночкиной за постоянный интерес к работе и плодотворное обсуждение научных результатов, Дмитрию Николаевичу Лайкову за интересную научную дискуссию и ценные советы, Илье Сергеевичу Сосулину, Марии Антоновне Лукьяновой, Владимиру Дмитриевичу Драбкину, Брилинг Ксении Романовне, Ирине Викторовне Тюльпиной и Ирине Александровне Барановой за экспериментальную помощь и неоценимую поддержку, Александру Витальевичу Белоусову за огромный вклад в разработку методики определения поглощённой дозы.

Автор выражает свою признательность всем сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова за полезные консультации и создание благоприятной рабочей атмосферы, а также своим близким за понимание и заботу.

Автор посвящает эту работу своей жене, Анастасии Дмитриевне Волосатовой, и выражает ей огромную благодарность за заботу и неоценимую моральную поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-33-00859мол_а и 19-03-00579) и РНФ (грант 21-13-00195).

Приложение А

Таблица А1. Коэффициенты молярного поглощения (км моль^{-1}) для полос поглощения в ИК-спектре, используемые для вычисления нормированных концентраций исследуемых молекул.

Соединение	Отнесение	Ar	Kr	Xe
$\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$	ν_1 (CH_2 s-вал.)	50 (CCSD(T)/cc-pVTZ) [258]		
C_2H_4	ν_{12} (CH_2 ножн.)	6.4 ± 0.3	4.65 ± 0.22	7.02 ± 0.33
$\text{C}_2\text{H}_3^{\bullet}$	ν_5 (CH_2 ножн.)	3.31 ± 0.21	4.98 ± 0.32	–
	ν_8 (C_2H_3 из плоск.)	–	–	14.1 ± 0.9
C_2H_2	ν_5 (CH a-деф.)	67.0 ± 3.2	63.0 ± 3.0	50.5 ± 2.4
$\text{C}_2\text{H}^{\bullet}$	$\tilde{X}(090)$ (виб.)	50.1 ± 3.2	45.7 ± 2.9	6.0 ± 1.5
C_2	ν_1 ($\text{C}\equiv\text{C}$ вал.)	92 (MP2(fc)/LANL2DZ) [79]		
CO	ν_1 ($\text{C}\equiv\text{O}$ вал.)	66.5 \pm 2.4 (экспериментально измеренное значение в матрице аргона) [259]		
$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	ν_3 (C–H вал.)	257 (MP2/aug-cc-mpVTZ) [162]		
CH_4	ν_4 (CH_4 d-деф.)	29 (CCSD/aug-cc-pVTZ) [260]		
CH_3^{\bullet}	ν_2 (CH_3 из плоск.)	73 (CCSD/aug-cc-pVTZ) [260]		
H_2CCO и $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$	ν_2 (C=O вал.)	695 (CCSD/aug-cc-pVTZ) [260]		
HCCO^{\bullet}	ν_2 (CCO a-вал.)	760 (CCD/cc-pV(T+d)Z) [260]		
CH_2CHOH	ν_9 (смеш.)	175 (CCD/6-31G(2df, p)) [260]		
$\text{CH}_3\text{CO}^{\bullet}$	ν_3 (C=O вал.)	150 (CCD/6-311G [*]) [260]		
CCO	ν_1 (CCO асим. вал.)	225 (CCSD/aug-cc-pVTZ) [260]		

плоск. – плоскость; смеш. – смешанная мода колебаний; виб. – вибронная полоса поглощения.

Комментарий к таблице: для C_2H_4 и C_2H_2 коэффициенты молярного поглощения вычислялись по закону Бугера–Ламберта–Бера из зависимости интегральной интенсивности полос поглощения от толщины поглощающего слоя, полученной путём анализа спектров, зарегистрированных во время осаждения образца (необходимо отметить, что при обработке наблюдается хорошо воспроизводимая линейная зависимость, которая демонстрирует применимость данного закона). Тангенс угла наклона полученной линейной зависимости далее делился на молярную концентрацию поглощающих молекул, в результате чего получалось искомое значение коэффициента молярного поглощения. Молярная концентрация поглощающих молекул определялась как произведение мольного соотношения изолированных молекул к благородному газу и плотности твёрдого благородного газа, делённое на молярную массу благородного газа.

Относительная погрешность определения коэффициента молярного поглощения ацетилена и этилена вычислялась путём геометрического суммирования относительной

погрешности тангенса угла наклона (3.6 %) и мольного соотношения (3.0 %). Полученное значение составляет 4.7 %.

Для C_2H^{\bullet} коэффициент молярного поглощения оценивался исходя из допущения, что при небольших конверсиях ацетилен (до 15 %) ацетилен переходит исключительно в этот радикал. Из этого следует, что приведённые нормированные концентрации для C_2H^{\bullet} в общем случае являются оценками сверху. При этом погрешность определения коэффициента молярного поглощения для Ag и Kг составляет 6.3 %, а для Хе, ввиду очень широкой и малоинтенсивной полосы составляет 24 %.

Для винильного радикала оценка коэффициента молярного поглощения проводилась на основании количественного преобразования данного радикала в ацетилен при фотолизе образцов (погрешность такого определения оценивается как 6.3 %). Для СО использовано литературное значение, полученное из экспериментов с использованием метода матричной изоляции.

Ввиду отсутствия экспериментально измеренных коэффициентов молярного поглощения, для некоторых соединений использованы расчётные значения, взятые из литературных данных (источники используемых величин указаны в таблице А1). Расчётные величины использованы без погрешностей из-за невозможности корректной оценки неточности расчётных данных применительно к данным частицам, изолированным в матрицах твёрдых благородных газов.

Приложение Б

Таблица Б1. Оптимизированные геометрии и соответствующие энергии $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, H_2CCO и H_2 , вычисленные на уровне CCSD(T)/L2a_3.

Элемент	Координата, Å			Энергия, а.е.
	x	y	z	
$\text{H}_2\text{CCO}\cdots\text{H}_2$ (А) C_s				
C	0.00000000	1.35710562	0.21512513	-153.565797
C	0.00000000	0.48211384	-0.76847350	
H	0.94234699	1.70490635	0.60622507	
H	-0.94234699	1.70490635	0.60622507	
O	0.00000000	-0.29326653	-1.63724335	
H	0.00000000	-2.53918224	0.85610678	
H	0.00000000	-2.41658342	0.12203480	
$\text{H}_2\text{CCO}\cdots\text{H}_2$ (Б) C_s				
C	0.00000000	-0.38236892	1.14656962	-153.565858
C	0.00000000	0.81845738	0.60650334	
H	0.00000000	-1.24439056	0.49959983	
H	0.00000000	-0.47427645	2.22045877	
O	0.00000000	1.87996015	0.12811635	
H	0.00000000	-0.67076974	-2.30280091	
H	0.00000000	0.07338813	-2.29844701	
H_2CCO C_{2v}				
C	0.00000000	0.00000000	0.76666209	-152.391771
C	0.00000000	0.00000000	-0.55017819	
H	0.00000000	0.94212439	-1.07365535	
H	0.00000000	-0.94212439	-1.07365535	
O	0.00000000	0.00000000	1.93082680	
H_2 $D_{\infty h}$				
H	0.00000000	0.00000000	0.37175183	-1.173088
H	0.00000000	0.00000000	-0.37175183	

Таблица Б2. Гармонические частоты (см^{-1}) $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, H_2CCO и H_2 , вычисленные на уровне CCSD(T)/L2a_3, и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги». В скобках представлены рассчитанные ИК-интенсивности соответствующих переходов (км моль^{-1}).

H_2CCO	H_2	$\text{H}_2\text{CCO}\cdots\text{H}_2$ (А)	Сдвиг	$\text{H}_2\text{CCO}\cdots\text{H}_2$ (Б)	Сдвиг
–	–	29.8 (0.0)	–	46.3 (0.0)	–
–	–	37.1 (0.8)	–	71.2 (0.8)	–
–	–	130.5 (0.5)	–	71.3 (0.1)	–
–	–	167.7 (0.9)	–	129.9 (0.1)	–
–	–	176.1 (0.0)	–	193.9 (0.8)	–
434.5 (2.7)	–	434.4 (2.5)	–0.1	434.4 (3.3)	–0.1
516.1 (61.1)	–	517.6 (62.9)	+1.5	517.0 (58.6)	+0.9
587.8 (45.9)	–	588.9 (44.5)	+1.1	587.7 (45.4)	–0.1
993.6 (2.1)	–	993.0 (2.0)	–0.6	993.4 (3.0)	–0.2
1151.6 (4.2)	–	1151.9 (4.6)	+0.3	1151.4 (4.7)	–0.2
1414.5 (13.5)	–	1414.1 (13.2)	–0.3	1413.1 (15.0)	–1.4
2190.1 (603.3)	–	2189.8 (584.8)	–0.3	2189.2 (579.6)	–0.9
3193.9 (25.8)	–	3193.3 (26.0)	–0.6	3193.8 (24.3)	–0.1
3303.3 (7.2)	–	3302.9 (7.6)	–0.4	3303.7 (6.8)	+0.4
–	4395.9 (0.0)	4385.1 (1.4)	–10.8	4386.4 (0.1)	–9.5

Приложение В

Таблица В1. Молекулярные геометрии исследуемых изомеров $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ и некоторых других соединений, оптимизированные на уровне UCCSD(T)/L3a_3 (CCSD(T)/L3a_3). В правой колонке представлены атомные заряды GAPT для катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (I, II, III, IVa, IVб и VI).

Элемент	Координата, Å			Атомные заряды GAPT
	x	y	z	
$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I) C_{2v}				
H	0.00000000	0.93730732	1.65455959	0.19482
H	0.00000000	-0.93730732	1.65455959	0.19482
C	0.00000000	0.00000000	1.09644496	0.18878
C	0.00000000	0.00000000	-0.20650876	-0.37699
C	0.00000000	0.00000000	-1.53142814	1.20557
O	0.00000000	0.00000000	-2.66762722	-0.40701
$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II) C_{2v}				
H	0.00000000	-1.64605195	-0.92237130	0.23613
H	0.00000000	1.64605195	-0.92237130	0.23613
C	0.00000000	-0.65552167	-0.48311796	0.16188
C	0.00000000	0.65552167	-0.48311796	0.16188
C	0.00000000	0.00000000	0.81426908	0.20735
O	0.00000000	0.00000000	1.99670944	-0.00336
$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III) C_s				
H	0.00000000	-2.60883149	-0.01862317	0.31615
H	0.00000000	1.62633473	0.99020071	-0.61827
C	0.00000000	-1.53675523	-0.01679983	0.28274
C	0.00000000	-0.32775269	-0.02029726	0.23470
C	0.00000000	1.06383526	0.03491910	0.84751
O	0.00000000	1.78316942	-0.96939955	-0.06282
$\text{E-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa) C_s				
H	0.00000000	1.45049475	0.19243832	0.19121
H	0.00000000	-0.56448066	2.14546785	0.23112
C	0.00000000	0.36525973	0.09010962	-0.35517
C	0.00000000	-0.53344410	1.06479572	0.19877
C	0.00000000	-0.15300461	-1.22542228	0.98553
O	0.00000000	-0.56482511	-2.26738923	-0.25146
$\text{Z-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVб) C_s				
H	0.00000000	0.02440925	-1.66426804	0.19161
H	0.00000000	1.63206443	1.12027902	0.22104
C	0.00000000	0.12521680	-0.58252198	-0.32351
C	0.00000000	1.25809603	0.10576114	0.19124
C	0.00000000	-1.06175090	0.18686269	0.97445
O	0.00000000	-1.97803561	0.83388717	-0.25483

Продолжение Таблицы В1.

$(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{**} \text{ (VI) } C_{\infty v}$				
H	0.00000000	0.00000000	0.25745945	0.62862
H	0.00000000	0.00000000	-3.16950119	0.29606
C	0.00000000	0.00000000	-0.83962882	0.10207
C	0.00000000	0.00000000	-2.09184341	0.14061
C	0.00000000	0.00000000	2.35946413	0.15193
O	0.00000000	0.00000000	3.48404985	-0.16604
$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO } C_{\infty v}$				
H	0.00000000	0.00000000	0.03049106	-
H	0.00000000	0.00000000	-3.30408853	
C	0.00000000	0.00000000	-1.03425891	
C	0.00000000	0.00000000	-2.24085805	
C	0.00000000	0.00000000	2.70919316	
O	0.00000000	0.00000000	3.83952127	
$\text{ПС1 } C_s$				
H	0.00000000	-0.09253988	1.03314164	-
H	0.00000000	2.82763885	-0.72296222	
C	0.00000000	0.84263388	0.49435699	
C	0.00000000	1.90764654	-0.16158896	
C	0.00000000	-2.21271274	-0.13235380	
O	0.00000000	-3.27266667	-0.51059365	
$\text{ПС2 } C_s$				
H	0.00000000	0.01212452	-1.60924908	-
H	0.00000000	2.01658595	0.86130263	
C	0.00000000	0.07075830	-0.52077507	
C	0.00000000	1.14120392	0.23884504	
C	0.00000000	-1.15339411	0.20468757	
O	0.00000000	-2.08729336	0.82517746	
$\text{ПС3 } C_s$				
H	0.00000000	1.07053435	-0.59719137	-
H	0.00000000	-0.09333920	2.48478713	
C	0.00000000	-0.21566835	0.17560447	
C	0.00000000	-0.17051810	1.41434714	
C	0.00000000	-0.19269118	-1.17380252	
O	0.00000000	-0.39834777	-2.30372524	
$\text{ПС4 } C_s$				
H	0.00000000	-1.78834951	-0.46590896	-
H	0.00000000	1.34477379	-1.39989561	
C	0.00000000	-0.72285601	-0.24876927	
C	0.00000000	0.48966219	-0.73719018	
C	0.00000000	0.08066835	0.91080353	
O	0.00000000	0.59610119	1.94096048	

Продолжение Таблицы В1.

HC5 C _s				
H	0.00000000	-0.53641272	1.02962264	—
H	0.00000000	-2.26888753	-0.35982550	
C	0.00000000	0.04389376	-0.02550253	
C	0.00000000	-1.19353355	-0.25512606	
C	0.00000000	1.43534792	-0.38531877	
O	0.00000000	2.51959212	-0.00384978	
HC ₃ O ⁺ C _{∞v}				
H	0.00000000	0.00000000	-2.35186866	—
C	0.00000000	0.00000000	-1.27705075	
C	0.00000000	0.00000000	-0.06115119	
C	0.00000000	0.00000000	1.28239295	
O	0.00000000	0.00000000	2.40767765	
HC ₃ O [•] C _s				
C	0.00000000	0.05608264	0.02471804	—
C	0.00000000	1.26622307	-0.00477039	
H	0.00000000	2.32730815	-0.08334843	
C	0.00000000	-1.32464936	0.34592717	
O	0.00000000	-2.32496449	-0.28252639	
C ₃ O ⁺ C _{∞v}				
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000	—
C	0.00000000	0.00000000	1.21273880	
C	0.00000000	0.00000000	2.56312040	
O	0.00000000	0.00000000	3.68391223	
C ₂ H ₂ ⁺ D _{∞h}				
H	0.00000000	0.00000000	1.70409770	—
H	0.00000000	0.00000000	-1.70409770	
C	0.00000000	0.00000000	0.62529836	
C	0.00000000	0.00000000	-0.62529836	
C ₂ H ₂ D _{∞h}				
H	0.00000000	0.00000000	1.66630688	—
H	0.00000000	0.00000000	-1.66630688	
C	0.00000000	0.00000000	0.60304468	
C	0.00000000	0.00000000	-0.60304468	
CO C _{∞v}				
C	0.00000000	0.00000000	-0.56566175	—
O	0.00000000	0.00000000	0.56566175	
H ₂ D _{∞h}				
H	0.00000000	0.00000000	-0.37090023	—
H	0.00000000	0.00000000	0.37090023	
Ar ₂ D _{∞h}				
Ar	0.00000000	0.00000000	1.89188486	—
Ar	0.00000000	0.00000000	-1.89188486	
Ar ₂ H ⁺				
Ar	0.00000000	0.00000000	1.50591018	—
Ar	0.00000000	0.00000000	-1.50591018	
H	0.00000000	0.00000000	0.00000000	

Таблица В2. Рассчитанные энергии (а.е.) исследуемых изомеров $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ и некоторых других соединений. E_∞ – энергия, экстраполированная к CBS, E_n^{HF} – энергия HF/Ln_a_3 (n = 2, 3 и 4), E_2^{CCSD} , E_3^{CCSD} – энергии корреляции UCCSD (CCSD), а $E_2^{(T)}$, $E_3^{(T)}$ – энергии корреляции поправки (T), вычисленные с использованием базисов L2a_3 и L3a_3, соответственно. ZPVE рассчитаны на уровне UCCSD(T)/L2a_3 (CCSD(T)/L2a_3).

Структура	E_2^{HF}	E_3^{HF}	E_4^{HF}	E_2^{CCSD}	E_3^{CCSD}	$E_2^{(T)}$	$E_3^{(T)}$	E_∞	ZPVE
$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I)	-189.33905748	-189.34065646	-189.34096157	-0.66934320	-0.69160798	-0.03570992	-0.03706330	-190.09019847	0.035921
$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II)	-189.31461926	-189.31634824	-189.31664259	-0.66890235	-0.69169964	-0.03541969	-0.03681360	-190.06621803	0.035563
$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III)	-189.29160551	-189.29321470	-189.29351629	-0.65863352	-0.68052502	-0.03492005	-0.03624858	-190.03050947	0.035451
$\text{E-HCCNCO}^{+\bullet}$ (IVa)	-189.34014605	-189.34181281	-189.34212774	-0.66307995	-0.68503742	-0.03446057	-0.03577714	-190.08321362	0.036594
$\text{Z-HCCNCO}^{+\bullet}$ (IVb)	-189.33790716	-189.33952740	-189.33984084	-0.66396340	-0.68592627	-0.03478351	-0.03610785	-190.08215554	0.036682
$(\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO})^{+\bullet}$ (VI)	-189.28960536	-189.29158806	-189.29188334	-0.65642646	-0.67763628	-0.03159300	-0.03159300	-190.01995969	0.032074
$n\text{-}(\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO})^{+\bullet a}$	-189.28976240	-189.29182114	-189.29216148	-0.65048311	-0.67183544	-0.03038956	-0.03159405	-190.01525987	–
$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$	-189.64375585	-189.64572694	-189.64606056	-0.70456504	-0.72726420	-0.03614918	-0.03749433	-190.43176597	0.032158
ПС1	-189.28899631	-189.29064899	-189.29093404	-0.66649724	-0.68904911	-0.03627935	-0.03764760	-190.03846007	0.036092
ПС2	-189.28783635	-189.28983810	-189.29017874	-0.65583371	-0.67708311	-0.03149956	-0.03272063	-190.01956947	0.031496
ПС3	-189.33060618	-189.33224214	-189.33255335	-0.66649185	-0.68851062	-0.03485735	-0.03618291	-190.07757785	0.034828
ПС4	-189.22927289	-189.23078570	-189.23106713	-0.68337626	-0.70579661	-0.03961145	-0.04102261	-189.99862357	0.029723
ПС5	-189.29810670	-189.29984462	-189.30014834	-0.67902945	-0.70164938	-0.03719226	-0.03858475	-190.06128627	0.034556
HC_3O^+	-188.74398783	-188.74544621	-188.74573401	-0.67437054	-0.69632631	-0.04080917	-0.04213527	-189.50447089	0.026739
$\text{HC}_3\text{O}^\bullet$	-189.00612464	-189.00787245	-189.00814762	-0.68291709	-0.70578299	-0.03840533	-0.03980353	-189.77485980	0.024658
$\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$	-188.06898201	-188.07052876	-188.07080698	-0.61599807	-0.63690395	-0.03715387	-0.03852614	-188.76560609	0.015813
$\text{C}_2\text{H}_2^{+\bullet}$	-76.49390986	-76.49528448	-76.49548206	-0.27993755	-0.28726607	-0.01235431	-0.01283531	-76.80237319	0.025689
C_2H_2	-76.85424789	-76.85503939	-76.85524880	-0.33101941	-0.34030687	-0.01754981	-0.01814401	-77.22229549	0.026404
CO	-112.78896696	-112.79023145	-112.79040465	-0.37229040	-0.38580920	-0.01835690	-0.01911333	-113.20777658	0.004907
H_2	-1.13315385	-1.13350211	-1.13360523	-0.03993240	-0.04045970	0.00000000	0.00000000	-1.17453349	0.010015
H^\bullet	-0.49999922	-0.49999936	-0.49999981	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	-0.49999981	0.000000
Ar_2	-1053.63430636	-1053.63439713	-1053.63445630	-0.46886130	-0.50654015	-0.01576522	-0.01810857	-1054.19393898	0.000067
Ar_2H^+	-1053.79322459	-1053.79376135	-1053.79397911	-0.48417009	-0.51924424	-0.01775528	-0.02010691	-1054.36585446	0.006062

^a $n\text{-}(\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO})^{+\bullet}$ обозначает заряженный комплекс C_2H_2 и CO в геометрии нейтрального комплекса.

Таблица В3. Гармонические частоты (см^{-1}) для $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$, ^{12}CO , $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$, вычисленные на уровне CCSD(T)/L3a_3, и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги». В скобках представлены рассчитанные ИК-интенсивности соответствующих переходов (км моль^{-1}).

$^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$	^{12}CO	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$	Сдвиг	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots^{12}\text{CO}$	Сдвиг
–	–	–	29.3 (0.0)	–	29.0 (0.0)	–
–	–	–	29.4 (0.0)	–	29.0 (0.0)	–
–	–	–	65.6 (0.2)	–	64.3 (0.2)	–
–	–	–	93.9 (0.1)	–	92.7 (0.1)	–
–	–	–	93.9 (0.1)	–	92.7 (0.1)	–
610.2 (0.0)	601.0 (0.0)	–	622.8 (2.4)	+12.6	613.9 (2.3)	+12.9
610.2 (0.0)	601.0 (0.0)	–	622.8 (2.4)	+12.6	613.9 (2.3)	+12.9
746.6 (89.3)	744.4 (88.8)	–	765.1 (77.8)	+18.5	762.8 (77.4)	+18.4
746.6 (89.3)	744.4 (88.8)	–	765.1 (77.8)	+18.5	762.8 (77.4)	+18.4
2005.6 (0.0)	1940.5 (0.0)	–	2002.2 (1.9)	–3.4	1937.3 (1.6)	–3.2
–	–	2162.5 (64.6)	2171.1 (70.3)	+8.6	2171.1 (70.4)	+8.6
3411.1 (82.2)	3400.9 (81.7)	–	3401.3 (143.3)	–9.8	3391.0 (143.2)	–9.9
3503.3 (0.0)	3478.7 (0.0)	–	3495.8 (2.1)	–7.5	3471.3 (1.7)	–7.4

Таблица В4. Собственные значения оператора квадрата спина (S^2), T_1 , NON и MRI диагностики для исследуемых катион-радикалов $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$.

Катион-радикал	S^2	T_1	NON	MRI
$\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I)	1.038465	0.05592	0.03519	0.87700
ц- $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II)	0.786405	0.04688	0.03489	0.78097
$\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III)	0.955704	0.05486	0.03419	0.85664
E- $\text{HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa)	0.913975	0.04250	0.03714	0.83694
Z- $\text{HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVб)	0.912257	0.04298	0.03775	0.83017
$(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (VI)	0.755528	0.02109	0.03965	0.75826

Таблица В5. Гармонические частоты (см^{-1}) для ПС с брутто-формулой $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$, исследованных в этой работе (все атомы углерода – ^{12}C). Вычисления проводились на уровне CCSD(T)/L3a_3. Мнимые частоты (мн.) выделены курсивом.

ПС1	ПС2	ПС3	ПС4	ПС5
<i>123.5мн.</i>	<i>627.4мн.</i>	<i>1030.0мн.</i>	<i>517.3мн.</i>	<i>1190.6мн.</i>
114.0	209.8	195.7	375.2	174.9
136.4	441.2	290.3	483.7	181.6
162.4	609.1	471.3	709.3	435.1
575.0	734.8	587.4	727.4	445.8
656.0	800.5	726.3	772.4	640.7
745.9	926.2	809.2	932.8	696.4
759.5	1234.3	929.8	1061.9	727.9
1847.8	1588.4	1418.8	1617.5	1889.0
2203.1	2298.3	1905.6	2066.1	2234.6
3263.6	3105.8	2357.5	3160.0	2450.5
3361.6	3339.3	3355.1	3262.1	3325.7

Таблица В6. Гармонические частоты (см^{-1}) и ИК-интенсивности (км моль^{-1} , указаны в скобках), вычисленные для исследуемых $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{++}$ изомеров и некоторых других соединений (а также некоторых ^{13}C изотопомеров) на уровне UCCSD(T)/L2a_3 и CCSD(T)/L2a_3.

$\text{H}_2\text{CCCO}^{++}$ (I) C_{2v}			
$\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{CO}^{++}$
57.4 (3.3)	55.8 (3.3)	57.4 (3.3)	55.8 (3.3)
182.2 (1.0)	177.4 (1.1)	181.6 (1.1)	176.9 (1.1)
422.0 (12.8)	421.2 (13.1)	409.9 (11.3)	409.0 (11.6)
574.2 (25.3)	569.2 (25.2)	559.5 (23.3)	554.4 (23.2)
878.5 (0.0)	862.8 (0.0)	874.5 (0.0)	858.6 (0.0)
899.6 (1.9)	890.0 (1.2)	899.5 (0.9)	889.9 (1.1)
1019.8 (27.1)	1010.0 (28.4)	1019.7 (26.9)	1010.0 (28.1)
1394.0 (33.6)	1388.7 (34.7)	1394.0 (33.6)	1388.7 (34.7)
1821.0 (13.5)	1760.9 (20.4)	1818.5 (9.8)	1759.5 (17.4)
2287.0 (701.0)	2276.8 (681.2)	2230.9 (666.1)	2219.4 (645.6)
3067.7 (74.6)	3061.9 (77.5)	3067.7 (74.9)	3061.9 (77.8)
3164.3 (61.1)	3151.5 (61.8)	3164.3 (61.1)	3151.5 (61.8)
$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{++}$ (II) C_{2v}			
$\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{CO}^{++}$	$\text{H}_2^{13}\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{CO}^{++}$
347.4 (0.5)	345.8 (0.6)	340.7 (0.3)	339.3 (0.4)
484.1 (2.8)	483.8 (2.6)	472.0 (2.6)	471.7 (2.4)
725.8 (12.9)	705.8 (12.3)	719.2 (13.0)	699.1 (12.4)
775.3 (70.7)	770.4 (72.5)	771.5 (70.3)	766.6 (72.0)
806.7 (0.0)	794.4 (13.6)	801.2 (15.7)	788.4 (13.8)
806.8 (15.5)	795.9 (0.0)	806.7 (0.0)	795.9 (0.0)
949.0 (0.8)	942.9 (1.5)	947.8 (0.9)	941.9 (1.6)
977.1 (25.7)	968.5 (24.8)	975.3 (25.9)	966.5 (24.9)
1510.2 (0.0)	1478.8 (0.0)	1496.5 (0.0)	1468.9 (0.0)
1769.4 (0.1)	1745.5 (0.1)	1745.9 (0.1)	1718.1 (0.1)
3203.2 (177.4)	3193.4 (179.7)	3203.2 (177.4)	3193.4 (179.7)
3255.2 (87.1)	3238.0 (86.9)	3255.0 (87.1)	3237.8 (86.9)
HCCCHO^{++} (III) C_s			
$\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{CH}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{CH}^{12}\text{CO}^{++}$	$\text{H}^{12}\text{C}^{12}\text{CH}^{13}\text{CO}^{++}$	$\text{H}^{13}\text{C}^{13}\text{CH}^{13}\text{CO}^{++}$
158.8 (5.6)	155.4 (5.7)	158.1 (6.0)	154.9 (5.7)
215.3 (30.0)	209.0 (29.5)	215.1 (29.4)	208.7 (28.9)
448.4 (29.5)	439.4 (18.7)	444.7 (18.8)	435.7 (18.0)
730.5 (32.2)	724.9 (33.5)	730.5 (32.2)	724.9 (33.4)
833.5 (14.5)	825.6 (15.5)	833.5 (14.5)	825.6 (15.6)
926.4 (0.6)	924.9 (0.6)	913.0 (1.0)	911.5 (0.9)
999.3 (48.8)	985.1 (50.3)	982.6 (45.9)	968.0 (47.4)
1178.2 (21.9)	1177.3 (22.1)	1176.7 (23.1)	1175.8 (23.2)
1521.4 (183.9)	1520.7 (181.8)	1483.3 (171.2)	1482.7 (179.6)
2226.7 (467.9)	2149.3 (435.4)	2225.4 (459.1)	2147.9 (426.0)
2926.7 (110.9)	2926.6 (111.5)	2919.0 (113.2)	2918.9 (113.8)
3396.1 (79.6)	3376.0 (92.3)	3396.1 (79.8)	3376.0 (92.5)

Продолжение Таблицы В6.

E-HCCNCO ⁺⁺ (IVa) C _s			
E-H ¹² C ¹² CH ¹² CO ⁺⁺	E-H ¹³ C ¹³ CH ¹² CO ⁺⁺	E-H ¹² C ¹² CH ¹³ CO ⁺⁺	E-H ¹³ C ¹³ CH ¹³ CO ⁺⁺
219.8 (0.9)	216.0 (0.9)	218.6 (0.8)	214.9 (0.8)
416.2 (4.0)	416.1 (4.0)	409.0 (3.7)	408.9 (3.7)
593.9 (21.2)	590.5 (21.6)	581.6 (18.7)	577.9 (19.1)
690.3 (74.5)	682.5 (75.3)	683.0 (73.1)	675.1 (74.0)
757.5 (16.4)	749.9 (16.8)	754.5 (17.4)	746.9 (17.8)
885.5 (0.5)	877.7 (0.9)	885.2 (0.4)	877.3 (0.7)
999.1 (14.6)	977.6 (15.8)	995.3 (15.3)	973.8 (16.5)
1224.1 (8.1)	1215.2 (6.3)	1223.1 (8.1)	1214.2 (6.2)
1592.0 (136.6)	1534.5 (128.2)	1591.8 (136.7)	1534.3 (128.3)
2317.2 (317.7)	2316.4 (316.9)	2259.9 (293.8)	2259.2 (293.0)
3113.8 (66.6)	3104.1 (67.2)	3113.8 (66.6)	3104.1 (67.2)
3253.6 (67.2)	3241.4 (69.9)	3253.6 (67.3)	3241.4 (70.0)
Z-HCCNCO ⁺⁺ (IVб) C _s			
Z-H ¹² C ¹² CH ¹² CO ⁺⁺	Z-H ¹³ C ¹³ CH ¹² CO ⁺⁺	Z-H ¹² C ¹² CH ¹³ CO ⁺⁺	Z-H ¹³ C ¹³ CH ¹³ CO ⁺⁺
212.1 (5.2)	208.5 (4.9)	211.0 (5.0)	207.5 (4.7)
428.7 (8.2)	427.8 (8.4)	419.8 (7.6)	418.9 (7.8)
579.8 (1.4)	578.1 (1.4)	567.4 (1.1)	565.4 (1.0)
716.3 (22.6)	703.6 (22.2)	711.2 (20.5)	698.4 (20.1)
787.9 (56.4)	778.2 (57.1)	785.1 (56.1)	775.5 (56.7)
886.1 (52.7)	883.0 (53.7)	886.0 (53.3)	882.9 (54.4)
963.9 (1.2)	940.9 (1.3)	960.1 (1.2)	937.0 (1.4)
1234.3 (4.6)	1228.6 (3.9)	1233.2 (4.6)	1227.5 (3.9)
1576.9 (108.5)	1519.8 (102.4)	1576.7 (108.6)	1519.6 (102.4)
2300.2 (308.8)	2299.5 (308.8)	2243.7 (285.5)	2243.0 (285.6)
3161.0 (81.1)	3151.0 (79.7)	3161.0 (81.1)	3151.0 (79.7)
3254.6 (47.9)	3242.2 (51.0)	3254.6 (47.9)	3242.2 (51.0)
(C ₂ H ₂ ...CO) ⁺⁺ (VI) C _{ov}			
(¹² C ₂ H ₂ ... ¹² CO) ⁺⁺	(¹³ C ₂ H ₂ ... ¹² CO) ⁺⁺	(¹² C ₂ H ₂ ... ¹³ CO) ⁺⁺	(¹³ C ₂ H ₂ ... ¹³ CO) ⁺⁺
66.4 (3.6)	65.0 (4.0)	66.0 (4.3)	64.7 (4.0)
93.0 (1.1)	91.6 (1.1)	92.3 (1.1)	90.9 (1.1)
139.8 (67.3)	137.6 (62.0)	138.1 (66.6)	136.0 (61.5)
180.7 (9.9)	178.8 (8.2)	177.3 (11.2)	175.3 (9.3)
190.4 (1.2)	187.9 (1.1)	187.0 (1.4)	184.5 (1.2)
605.4 (20.1)	598.3 (20.2)	605.3 (20.1)	598.2 (20.2)
770.0 (15.3)	765.0 (15.4)	769.9 (15.3)	764.9 (15.4)
853.8 (66.2)	851.2 (68.0)	853.7 (66.3)	851.1 (68.0)
883.1 (1.4)	876.0 (1.4)	883.0 (1.4)	875.9 (1.4)
1837.4 (101.3)	1779.2 (87.7)	1837.4 (101.4)	1779.2 (87.8)
2211.7 (25.5)	2211.7 (25.8)	2162.3 (24.8)	2162.3 (25.1)
3132.9 (1723.6)	3112.0 (1654.4)	3132.9 (1723.5)	3112.0 (1654.3)
3305.0 (882.7)	3291.6 (974.0)	3305.0 (882.9)	3291.6 (974.1)

Продолжение Таблицы В6.

$C_2H_2 \cdots CO C_{\text{cov}}$			
$^{12}C_2H_2 \cdots ^{12}CO$	$^{13}C_2H_2 \cdots ^{12}CO$	$^{12}C_2H_2 \cdots ^{13}CO$	$^{13}C_2H_2 \cdots ^{13}CO$
30.7 (0.1)	30.3 (0.1)	30.4 (0.0)	30.0 (0.0)
30.7 (0.1)	30.3 (0.1)	30.4 (0.0)	30.0 (0.0)
68.1 (0.2)	66.8 (0.2)	67.5 (0.2)	66.2 (0.2)
95.9 (0.1)	94.7 (0.1)	94.4 (0.1)	93.1 (0.1)
95.9 (0.1)	94.7 (0.1)	94.4 (0.1)	93.1 (0.1)
604.9 (2.2)	596.4 (2.1)	604.9 (2.2)	596.3 (2.1)
604.9 (2.2)	596.4 (2.1)	604.9 (2.2)	596.3 (2.1)
761.9 (77.6)	759.6 (77.2)	761.9 (77.6)	759.6 (77.2)
761.9 (77.6)	759.6 (77.2)	761.9 (77.6)	759.6 (77.2)
1997.3 (2.0)	1932.7 (1.7)	1997.3 (2.1)	1932.7 (1.7)
2163.4 (69.1)	2163.4 (69.3)	2115.3 (66.2)	2115.3 (66.3)
3401.1 (142.7)	3390.9 (142.7)	3401.1 (142.8)	3390.9 (142.8)
3499.2 (2.5)	3474.6 (2.0)	3499.2 (2.5)	3474.6 (2.0)
$HC_3O^+ C_{\text{cov}}$			
$H^{12}C^{12}CH^{12}CO^+$	$H^{13}C^{13}CH^{12}CO^+$	$H^{12}C^{12}CH^{13}CO^+$	$H^{13}C^{13}CH^{13}CO^+$
167.8 (2.6)	163.3 (2.6)	167.4 (2.7)	163.0 (2.7)
167.8 (2.6)	163.3 (2.6)	167.4 (2.7)	163.0 (2.7)
552.8 (26.6)	548.5 (26.2)	538.5 (24.7)	534.0 (24.3)
552.8 (26.6)	548.5 (26.2)	538.5 (24.7)	534.0 (24.3)
777.7 (23.4)	771.2 (24.9)	777.5 (22.9)	771.0 (24.3)
777.7 (23.4)	771.2 (24.9)	777.5 (22.9)	771.0 (24.3)
918.4 (19.6)	900.6 (10.3)	914.3 (9.7)	896.3 (10.4)
2103.1 (109.9)	2039.0 (156.6)	2095.1 (67.3)	2035.2 (127.1)
2356.6 (851.0)	2343.7 (766.4)	2304.4 (854.4)	2287.3 (756.8)
3362.5 (106.0)	3343.9 (120.4)	3362.5 (106.8)	3343.9 (121.1)
$C_3O^{+\bullet} C_{\text{cov}}$			
$^{12}C^{12}CH^{12}CO^{+\bullet}$	$^{13}C^{13}CH^{12}CO^{+\bullet}$	$^{12}C^{12}CH^{13}CO^{+\bullet}$	$^{13}C^{13}CH^{13}CO^{+\bullet}$
157.8 (0.1)	152.6 (0.1)	157.4 (0.1)	152.3 (0.1)
157.8 (0.1)	152.6 (0.1)	157.4 (0.1)	152.3 (0.1)
544.1 (24.5)	540.3 (24.8)	529.7 (22.2)	525.8 (22.4)
544.1 (24.5)	540.3 (24.8)	529.7 (22.2)	525.8 (22.4)
926.6 (13.9)	907.1 (14.6)	922.4 (14.0)	902.7 (14.6)
2168.9 (44.7)	2096.9 (82.3)	2159.9 (20.5)	2092.5 (62.0)
2442.0 (826.0)	2427.0 (763.9)	2389.3 (809.5)	2369.6 (743.4)
$HC_3O^{\bullet} C_s$			
$H^{12}C^{12}CH^{12}CO^{\bullet}$	$H^{13}C^{13}CH^{12}CO^{\bullet}$	$H^{12}C^{12}CH^{13}CO^{\bullet}$	$H^{13}C^{13}CH^{13}CO^{\bullet}$
201.8 (0.6)	197.6 (0.5)	200.5 (0.6)	196.4 (0.5)
240.0 (1.5)	232.1 (1.4)	239.6 (1.5)	231.7 (1.4)
563.2 (2.5)	551.6 (2.5)	557.6 (2.5)	546.1 (2.3)
604.4 (50.1)	600.9 (50.0)	603.5 (50.3)	600.0 (50.2)
756.2 (26.1)	749.7 (26.3)	756.2 (26.1)	749.6 (26.3)
840.6 (12.3)	827.2 (12.3)	826.6 (11.8)	812.9 (11.8)
1956.7 (258.5)	1944.6 (208.2)	1916.2 (268.7)	1908.4 (235.2)
2200.0 (161.2)	2134.4 (207.2)	2192.8 (130.9)	2123.1 (160.1)
3460.7 (53.1)	3442.1 (55.0)	3460.7 (53.3)	3442.1 (55.2)

Продолжение Таблицы В6.

$C_2H_2^{+•} D_{\infty h}$	
$^{12}C_2H_2^{+•}$	$^{13}C_2H_2^{+•}$
563.7 (0.2)	555.3 (0.2)
725.2 (34.3)	722.9 (36.2)
731.5 (97.2)	728.4 (94.1)
783.4 (10.3)	772.8 (14.6)
1845.5 (0.0)	1785.3 (0.0)
3266.3 (430.5)	3256.6 (433.2)
3360.7 (0.0)	3337.9 (0.0)
$C_2H_2 D_{\infty h}$	
$^{12}C_2H_2$	$^{13}C_2H_2$
591.8 (0.0)	582.9 (0.0)
591.8 (0.0)	582.9 (0.0)
743.9 (89.1)	741.7 (88.6)
743.9 (89.1)	741.7 (88.6)
2000.7 (0.0)	1935.8 (0.0)
3411.9 (80.3)	3401.7 (79.9)
3506.2 (0.0)	3481.5 (0.0)
$CO C_{\infty v}$	
^{12}CO	^{13}CO
2154.1 (63.4)	2106.3 (60.7)
$H_2 D_{\infty h}$	
4395.9 (0.0)	
$Ar_2 D_{\infty h}$	
29.5 (0.0)	
$Ar_2H^+ D_{\infty h}$	
324.1 (0.0)	
686.0 (44.0)	
686.0 (44.0)	
964.7 (5044.8)	

Таблица В7. Параметры, полученные путём оптимизации модели под экспериментальные ЭПР-спектры с помощью метода наименьших квадратов. Константы СТВ и ширина линии от пика до пика ($lwpp(\Gamma, \text{Л})$; функции Гаусса и Лоренца) указаны в мТл. Изотропные параметры (g_{iso}, a_{iso}) представляют собой одну треть от суммы соответствующих анизотропных значений.

Параметр	«А»	«Б»
g_1	2.00200	2.00387
g_2	2.00328	2.00225
g_3	2.00225	2.00085
g_{iso}	2.00251	2.00232
$a_1(H_1)$	6.161498	4.678571
$a_2(H_1)$	6.315008	5.102286
$a_3(H_1)$	6.586952	5.336536
$a_{iso}(H_1)$	6.354486	5.039131
$a_1(H_2)$	0.932491	4.678571
$a_2(H_2)$	-0.422990	5.102286
$a_3(H_2)$	0.794642	5.336536
$a_{iso}(H_2)$	0.434714	5.039131
$lwpp(\Gamma, \text{Л})$	0.160635; 0.000000	0.090000; 0.090000

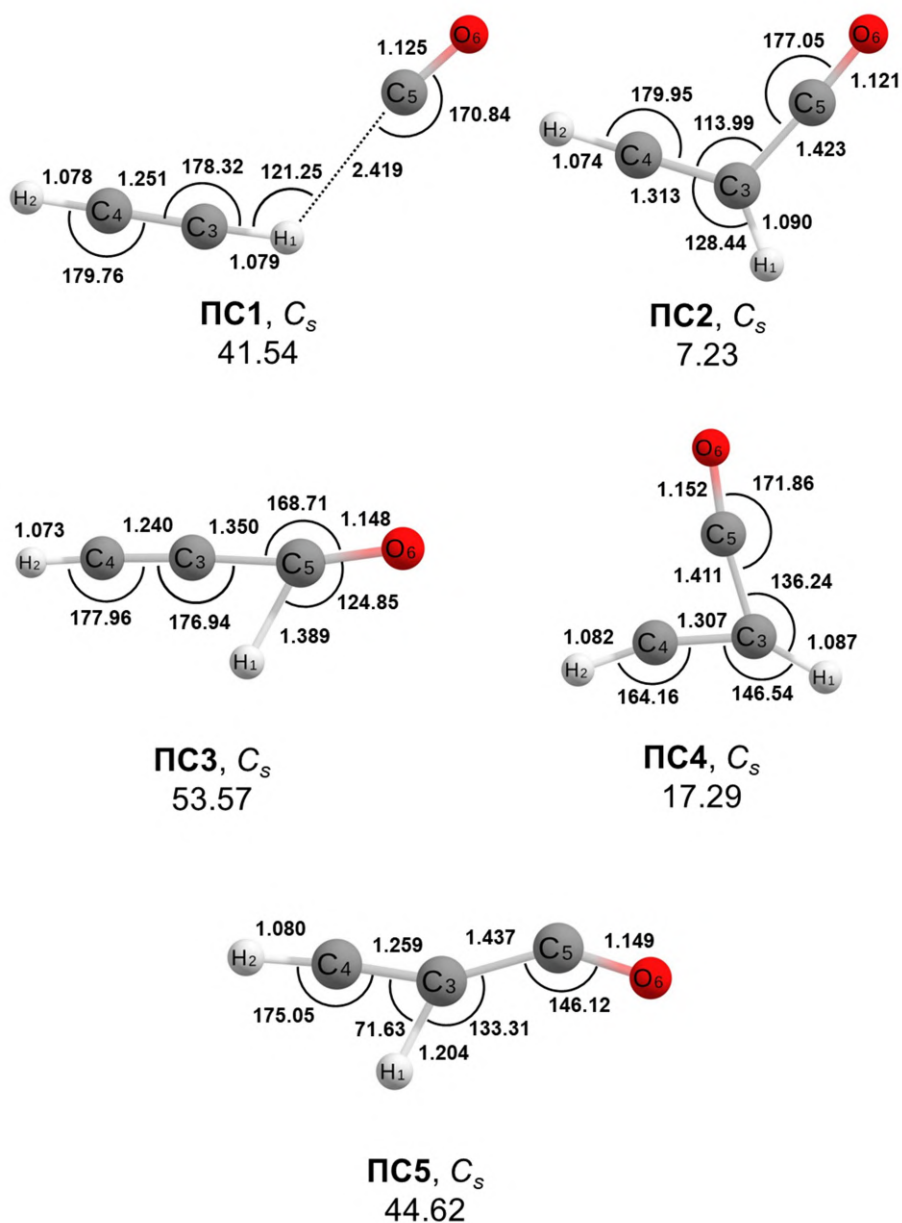


Рисунок В1. Геометрии ПС с брутто-формулой $H_2C_3O^+$, оптимизированные на уровне UCCSD(T)/L3a_3. Длины связей указаны в Å, углы – в градусах, а энергии (относительно H_2CCCO^+ (I) UCCSD(T)/CBS+ZPVE минимума) – в ккал моль⁻¹. Группы симметрии указаны курсивом.

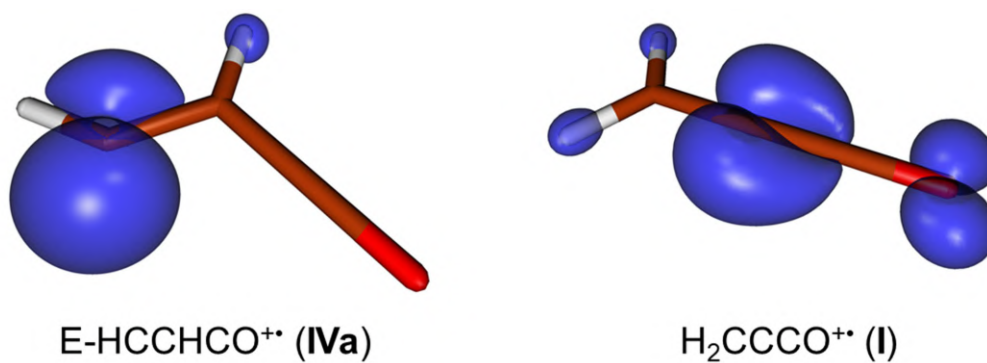


Рисунок В2. Спиновые плотности (в пределах 0.01 а.е.), вычисленные для катион-радикалов E-HCCHCO⁺• (IVa) и H₂CCCO⁺• (I) на уровне UCCSD(T)/L3a_3//UCCSD(T)/L3a_3.

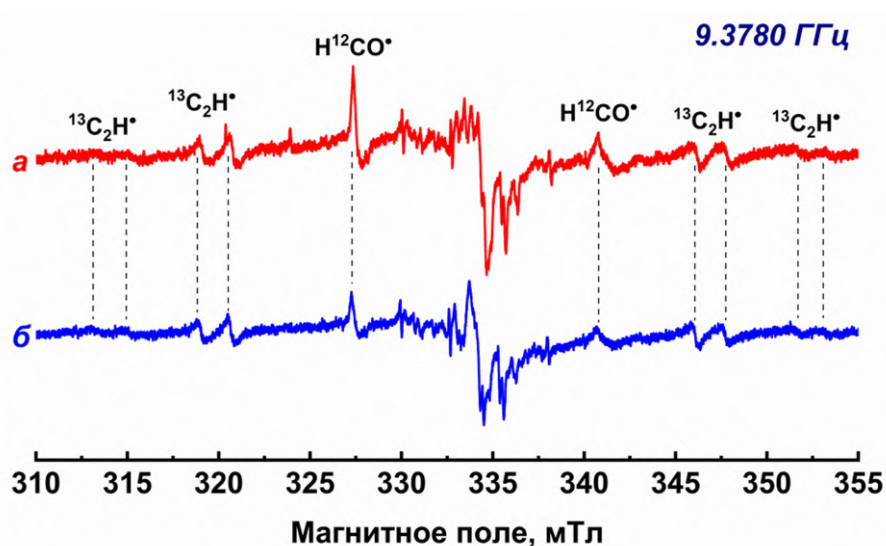


Рисунок В3. ЭПР-спектры матрицы ¹³C₂H₂/CO/CFCl₃/Ar 1:3:1:1000, иллюстрирующие эффект радиолитического образования образцов в течение 15 мин (а) и последующего фотолиза образцов излучением с λ_{max} = 445 нм в течение 60 мин (б).