

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

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

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

Официальные оппоненты — **Боровков Всеволод Игоревич**,
доктор физико-математических наук, профессор
РАН, Институт химической кинетики и горения
имени В.В. Воеводского Сибирского отделения
РАН, лаборатория быстропротекающих
процессов, ведущий научный сотрудник

Столяров Андрей Владиславович,
доктор физико-математических наук, Химический
факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра
лазерной химии, заведующий кафедрой

Пономарёв Александр Владимирович,
доктор химических наук, ФГБУН «Институт
физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина Российской академии наук»,
лаборатория электронно-лучевой конверсии
энергоносителей, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «23» декабря 2022 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 (МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/499039793/>

Автореферат разослан «__» ноября 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.3 (МГУ.02.04),
кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

Общая характеристика работы

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_2CHON и CH_3CHO), и межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$, изолированных в диффузионно-жёстких 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_2CHON 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-жёстких инертных матрицах при криогенных температурах (5–7 K), 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 $E-HCCNCO^+$, который является вероятным прекурсором ряда органических молекул с тремя атомами углерода и может

перегруппировываться в катион-радикал $\text{H}_2\text{CCSO}^{+}$ 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».

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.

Общее содержание работы

Введение

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

Обзор литературы

Обзор литературы, изложенный в **главе 1**, содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** изложены основы метода матричной изоляции и общие принципы использования этой экспериментальной техники в радиационно-химических и астрохимических исследованиях. **Раздел 1.2** посвящён анализу фотохимических и радиационно-химических превращений ацетилен, этилена и этана (C_2 углеводородов) в газовой, жидкой и твёрдой фазах, в смешанных льдах и в матрицах твёрдых благородных газов. В **разделе 1.3** рассматриваются фотохимия и радиационная химия кетена, винилового спирта и ацетальдегида, как в виде чистых веществ, так и в составе смешанных льдов, а также в условиях

матричной изоляции. Обобщение результатов обзора литературы и формулировка задач работы приводятся в **разделе 1.4**.

Методика эксперимента

В **главе 2** приведена методика экспериментов [1; 2], и описаны 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 включает в себя приготовление газовых смесей необходимой концентрации,¹ осаждение их на охлаждаемую подложку криостата, облучение сформированной матрицы рентгеновским излучением и, в ряде случаев, пострadiaционный фотолиз или отжиг матрицы. Исследования матричных образцов проводились с помощью методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для проведения экспериментов использовался комплекс оригинальных гелиевых криостатов, разработанных в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (криостат для исследований с применением ИК-спектроскопии, ИК-криостат; и криостат для исследований с применением ЭПР-спектроскопии, ЭПР-криостат).² Все эксперименты проводились в условиях вакуума (при начальном давлении ниже 10^{-4} Торр).

В процессе осаждения поддерживалась определённая заранее заданная температура солевой подложки (в случае ИК-криостата) или сапфирового стержня (в случае ЭПР криостата), на которую осаждалась приготовленная газовая смесь. Температура осаждения составляла 5–34 К, в зависимости от матрицы и целей эксперимента. Контроль процесса осаждения проводился путём мониторинга полос поглощения в ИК-спектре, соответствующих изолированным молекулам изучаемых соединений, а оценка толщины образца – посредством анализа интерференционной картины, возникающей в ИК-спектре. Толщины

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

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

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.

Радиолиз образцов проводился рентгеновским излучением, которое генерировалось с помощью рентгеновской трубки 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (пиковое полувыпрямленное напряжение ~ 45 кВ, анодный ток – 80 мА). Мощность поглощённой дозы в матрицах твёрдых благородных газов оценивалась исходя из мощности дозы в дозиметрической системе Фрикке, а пересчёт для матриц произведён на основе расчётов методом Монте-Карло, выполненных к.ф.-м.н. А.В. Белоусовым. Полученные значения мощностей доз для матриц Ar, Kr и Xe толщиной 80 мкм (типичная толщина образца в экспериментах с ИК-спектроскопической регистрацией) 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} . Фотолиз образцов проводился с помощью линейки светодиодов Arlight-APRL-STAR ($\lambda_{\text{max}} = 630, 525, 445$ и 400 нм, полная ширина на уровне половинной амплитуды не более 35 нм), на которые подавался 1 Вт электрической мощности.

ИК-спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел 6500–400 см^{-1} при температуре 5 К с применением ИК-спектрометра с преобразованием Фурье (Bruker Tensor II), приёмником ИК-излучения в котором является охлаждаемый МСТ (HgCdTe) детектор. Для измерения ЭПР-спектров использовался спектрометр X-диапазона (рабочая частота 9.1–9.6 ГГц) с высокочастотной модуляцией (100 кГц), изготовленный ЗАО СПИН по специальному заказу.³ Спектры измеряли при амплитуде модуляции магнитного поля 0.1 мТл и уровне микроволновой мощности 5–138 мкВт, в отсутствие насыщения сигнала ЭПР. Управление ЭПР-спектрометром, сбор и обработка данных проводились с помощью оригинальной программы.⁴ Регистрация ИК и ЭПР-спектров проводились при 5–7 К (минимально достижимые температуры в криостатах).

³ Проектирование и монтаж новой электронной схемы управления и стабилизации магнитного поля ЭПР-спектрометра проведено к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым.

⁴ Новое программное обеспечение с графическим пользовательским интерфейсом для управления ЭПР-спектрометром разработано Н.В. Фельдман.

Квантово-химические расчёты (оптимизация геометрии, вычисление энергий, гармонических частот, спиновых плотностей) на уровне CCSD(T) и UCCSD(T) произведены к.х.н. Д.А. Тюриным с использованием программы PRIRODA, разработанной к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым.

Результаты и обсуждение

В главе 3 рассматриваются и обсуждаются радиационно-химические превращения ацетилена, этилена и этана в матрицах твёрдых благородных газов.

Раздел 3.1 посвящён радиационной химии ацетилена в условиях матричной изоляции. Обнаружено, что радиолиз C_2H_2 в матрицах Ar, Kr и Xe приводит к расходованию молекул ацетилена и образованию $C_2H^\bullet$ радикала (в Xe также зарегистрирована полоса поглощения $C_2\cdots Xe$, а в Ar – предположительно сигнал катион-радикала $C_2H_2^{+\bullet}$).

Оценка радиационно-химических выходов расходования ацетилена, полученная из начальных участков дозовых кривых, даёт относительно близкие значения для всех матриц ($0.5, 0.4$ и $0.6 (100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ar, Kr и Xe).

Анализ кривых накопления $C_2H^\bullet$ радикала и C_2 (в Xe) показывает, что в матрицах твёрдых благородных газов ацетилен претерпевает последовательное дегидрирование (реакции 1 и 2):



В разделе 3.2 рассмотрены радиационно-химические превращения этилена. Установлено, что основными продуктами радиолиза этилена являются $C_2H_3^\bullet$, C_2H_2 и $C_2H^\bullet$ (в Xe также зарегистрирована молекула C_2 , колебания которой проявляются в ИК-спектре за счёт сильного взаимодействия с матрицей).

Оценка радиационно-химических выходов расходования этилена из начальных участков дозовых кривых даёт $G = 1.2, 1.1$ и $0.8 (100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ar, Kr и Xe, соответственно.

Дозовые зависимости накопления продуктов радиолиза этилена показывают, что ключевыми каналами радиолиза C_2H_4 является отщепление водорода с образованием $C_2H_3^\bullet$ или C_2H_2 (реакции 3 и 4). Вклад реакции 3

варьируется от 30 до 70 % и растёт в ряду $\text{Xe} < \text{Ar} < \text{Kr}$. Винильный радикал далее может претерпевать деградацию до ацетилена (реакция 5), а ацетилен – до $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ и C_2 (в Xe) (реакции 1 и 2).



Раздел 3.3 посвящён радиационно-химическим превращениям этана в матрицах Ar, Kr и Xe. Основными продуктами радиолиза являются C_2H_4 и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ (рисунок 1), также обнаружены полосы поглощения $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, C_2H_2 и следы $\text{C}_2\text{H}^\bullet$.

Оценка радиационно-химических выходов расщепления этана из начальных участков дозовых зависимостей (см. рисунок 2) даёт величины 1.8, 1.6 и 0.9 $(100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ar, Kr и Xe, соответственно.

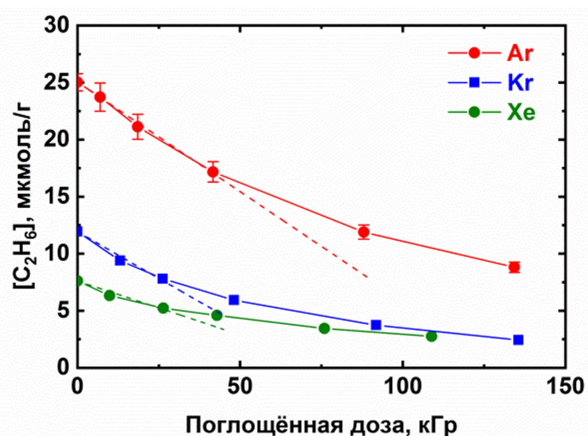
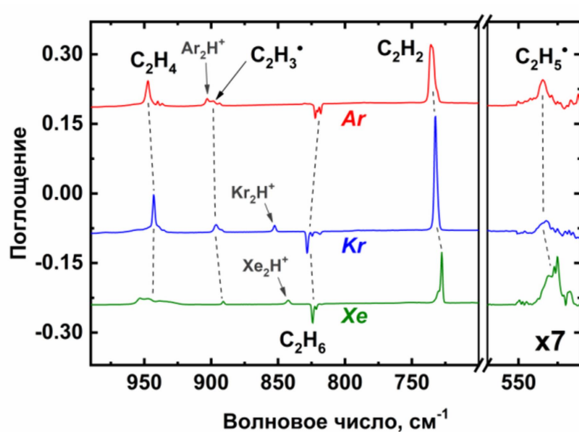


Рисунок 1. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие результат радиолиза образцов $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$; C_2H_6 в матрицах благородных газов. 1:1000) рентгеновским излучением.

Первичными каналами радиолиза этана являются дегидрирование до этилена и этильного радикала (реакции 6 и 7), причём реакция 6 доминирует во всех исследуемых матрицах, и соотношение каналов образования C_2H_4 и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ существенно растёт в ряду $\text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar}$. Вероятнее всего, это связано с вкладом фрагментации «горячих» катион-радикалов этана в образование C_2H_4 и более эффективное заселение триплетных возбуждённых состояний в Xe [3]. По-видимому, матричный эффект в случае этилена можно объяснить аналогичным образом. При более продолжительных временах облучения наблюдается

дегидрирование этильного радикала (реакция 8), этилена (реакции 3–5) и ацетилен (реакции 1–2). Сравнительно большие количества ацетилена и винильного радикала (продуктов глубокого дегидрирования C_2H_6), наблюдаемые уже при малых временах облучения, можно связать с промежуточным образованием этилена в возбуждённом состоянии и последующей фрагментацией возбуждённой молекулы этилена (аналогичный процесс «двойного дегидрирования» с образованием CO наблюдался ранее при радиолизе изолированных молекул метанола в аргоне [4]).



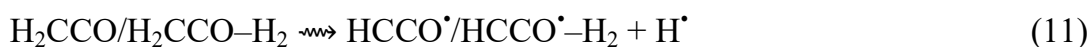
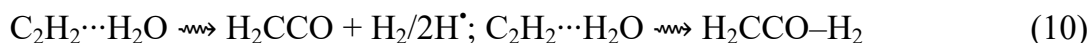
В разделе 3.4 приводится сравнение радиационной химии изолированных молекул ацетилена, этилена и этана. Показано, что C_2 углеводороды при радиолизе претерпевают последовательное дегидрирование, а продукты разрыва C–C связи образуются в пренебрежимо малых количествах. Радиационная стойкость изолированных молекул C_2 углеводородов растёт в ряду $C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$, что, вероятно, связано с уменьшением числа возможных каналов химической релаксации избыточной энергии в этом ряду [5]. Сопоставление радиационной химии углеводородов в условиях матричной изоляции и льдах индивидуальных веществ показывает, что в матрицах в основном происходит дегидрирование, в то время как в чистых веществах наблюдаются также разрыв межуглеродной связи, гидрирование и конденсация.

Глава 4 посвящена изучению радиационно-химических превращений изолированных межмолекулярных комплексов $C_2H_2 \cdots H_2O$ и $C_2H_2 \cdots CO$, а также идентификации и анализу параметров катион-радикала $H_2C_3O^{+\bullet}$.

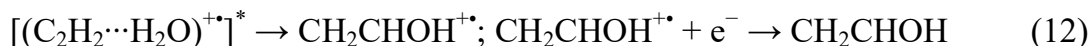
Радиационная химия комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ рассмотрена в разделе 4.1. Комплекс охарактеризован благодаря дополнительным полосам поглощения, появляющихся в тех областях ИК-спектра образцов $C_2H_2/H_2O/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$), где поглощают мономеры ацетилена и воды [6]. Обнаружено (рисунок 3), что в результате радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ получают H_2CCO , $HCCO^{\bullet}$, CO и CH_4 , а в Ar дополнительно зарегистрированы сигналы CH_2CHOH . Полос

поглощения ацетальдегида в облучённых образцах не обнаружено. Вблизи полос поглощения H_2CCO найдены дополнительные интенсивные полосы поглощения: эти сигналы отнесены к «возмущённому» кетену (молекулярной паре $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$, изолированной в одной матричной клетке). Основанием для такого отнесения является сравнение с сигналами кетена в необлучённом образце $\text{H}_2\text{CCO}/\text{Ar}$ [7], а также в облучённых матрицах $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$).

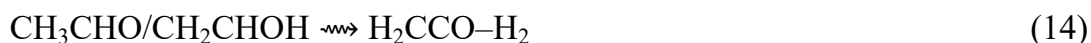
Исходя из анализа кривых накопления, можно заключить, что, вероятнее всего, кетен получается в результате реакций атома кислорода, образовавшегося из воды, с молекулой ацетилен (реакция 9). Если такой процесс происходит внутри комплекса, то может получаться «возмущённый» кетен (реакция 10). При дальнейшем радиационно-индуцированном дегидрировании кетена возникает кетенильный радикал (реакция 11).



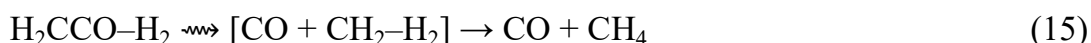
Синтез CH_2CHON наблюдается только в Ar , что, по-видимому, свидетельствует о вкладе ионных каналов в его образование (реакция 12).



Дальнейшая радиационно-индуцированная эволюция CH_2CHON , в принципе, может приводить к образованию кетена, окиси углерода и метана (реакции 13 и 14):



Однако основным источником CO и CH_4 , вероятно, является радиолиз «возмущённого» кетена (реакция 15):



Таким образом, можно заключить, что образование C_1 продуктов (CO и CH_4), по-видимому, является «конечной точкой» радиационно-индуцированной эволюции комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ в условиях матричной изоляции. Сам процесс этой эволюции можно описать как «диспропорционирование» ацетилен, в

конечном итоге формально приводящее к разрыву достаточно прочной $C\equiv C$ связи.

Раздел 4.2 посвящён радиационно-химическим превращениям комплекса $C_2H_2\cdots CO$ в матрицах твёрдых благородных газов. Комплекс $C_2H_2\cdots CO$ в исследуемых матрицах охарактеризован на основании имеющихся литературных данных [8 и ссылки там же] и результатов экспериментов с изотопным замещением, а также проведённых в работе квантово-химических расчётов.

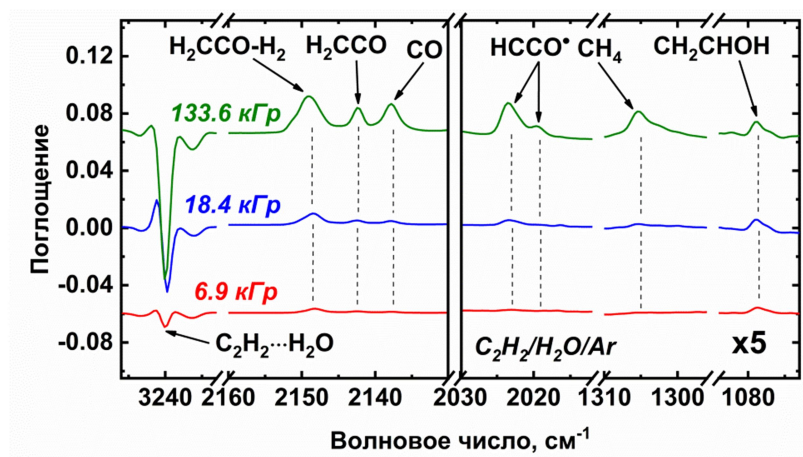
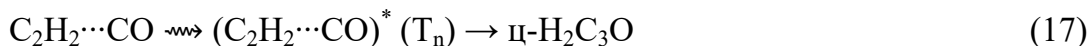


Рисунок 3. Фрагменты разностных ИК-спектров, демонстрирующие эффект действия рентгеновского излучения на образец $C_2H_2/H_2O/Ar$ (1:1:1000).

В ИК-спектре (рисунок 4) облучённых образцов $C_2H_2/CO/Ng$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$) наблюдались полосы продуктов радиолиза комплекса $C_2H_2\cdots CO$: C_3O , HC_3O^* , пропиная (HCCCHO), пропадиенона (H_2CCCO) и циклопропенона ($\alpha-H_2C_3O$).

Обнаружено, что матрица оказывает влияние на радиационно-химические превращения комплекса $C_2H_2\cdots CO$ (рисунок 4): интенсивность сигнала C_3O в Kr намного выше, чем в Ar и Xe, количество HCCCHO и H_2CCCO снижается при переходе от Ar к Kr, в Xe полосы поглощения этих соединений не наблюдаются.

Анализ дозовых кривых показывает, что H_2C_3O изомеры в исследуемых матрицах при радиолизе могут формироваться «в один шаг» (реакции 16–18) [9].



Замедление образования $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомеров при больших поглощённых дозах можно объяснить как их взаимопревращением, так и последующим дегидрированием (накопление $\text{HC}_3\text{O}^\bullet$ и C_3O происходит с ускорением).

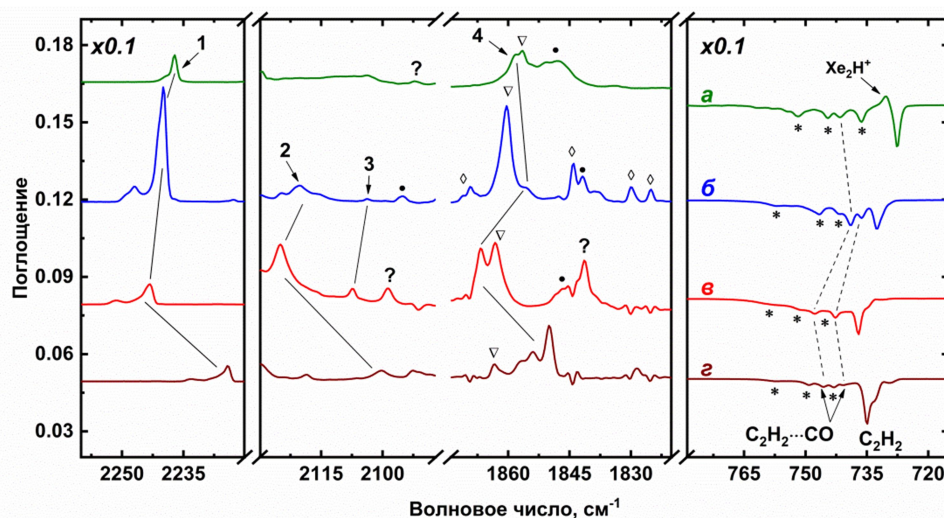


Рисунок 4. Фрагменты разностных ИК-спектров, иллюстрирующие эффект действия рентгеновского излучения на образец $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Xe}$ (а), $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Kr}$ (б), $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (в) и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Xe}$ (г). Каждый спектр отвечает образцу, облучённому до максимальной дозы в данном эксперименте. Цифрами обозначены: C_3O (1), H_2CCCO (2), HCCCHO (3) и $\eta\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ (4). Полосы поглощения димеров ацетилена, радикалов $\text{HCO}^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ и атмосферной воды обозначены звёздочками, треугольником, точкой и ромбами, соответственно.

В матрице Ar обнаружена полоса с максимумом при 2265.6 см^{-1} , которая принадлежит неизвестному интермедиату («А»). Максимум этой полосы немного сдвигается в красную область (-1.9 см^{-1}) при замещении обоих атомов ^{12}C на ^{13}C в ацетилене. При этом допирование Ar матрицы окисью углерода приводит к заметному снижению интенсивности полос поглощения $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ радикала и увеличению интенсивности сигнала аниона C_2H^- . Таким образом, можно ожидать, что интермедиат «А» является положительно заряженной частицей, которая образуется в образце $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$.

Обсуждение вклада ионных каналов, а также возможной структуры и свойств катионных интермедиатов представлено в **разделе 4.3**. Результаты выполненных в рамках этой работы квантово-химических расчётов (рисунок 5) демонстрируют, что сигнал «А» отвечает интермедиату с брутто-формулой $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+}$. На катионную природу интермедиата также указывают эксперименты с акцептором электронов (рисунок 6).

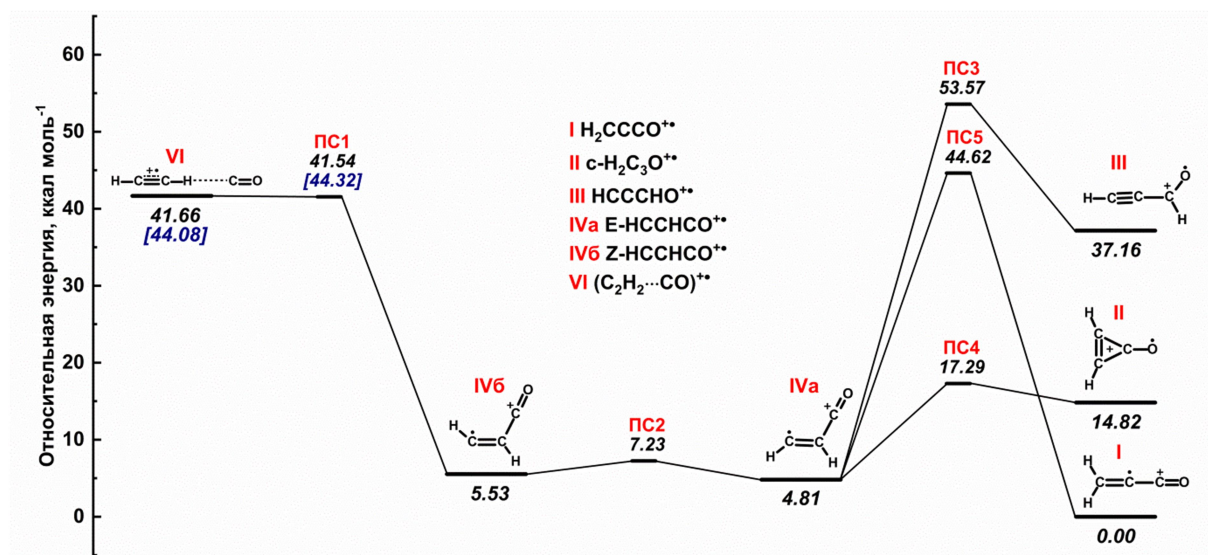


Рисунок 5. Относительные энергии изомеров $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, вычисленные на уровне $\text{UCCSD(T)}/\text{CBS}/\text{UCCSD(T)}/\text{L3a}_3$ (с учётом ZPVE ,⁵ рассчитанной на уровне $\text{UCCSD(T)}/\text{L2a}_3$). Энергии VI и переходного состояния 1 (ПС1) без учёта ZPVE относительно энергии катион-радикала I (также без учёта ZPVE) представлены в квадратных скобках (см. текст). Пути реакций представлены сплошными линиями. Энергии изомеров даны в kcal mol^{-1} относительно энергии изомера I ($\text{UCCSD(T)}/\text{CBS}+\text{ZPVE}$), если не указано другое.

Теоретические исследования показывают, что для вертикальной ионизации комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ нужно затратить 11.334 эВ, а энергия релаксации нейтрального комплекса после ионизации составляет $2.95 \text{ kcal mol}^{-1}$. Линейная структура комплекса $\text{HCCH}\cdots\text{CO}$ сохраняется при ионизации, но происходят изменения длин связей в молекулах и уменьшение межмолекулярного расстояния. Анализ поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$, выполненный на уровне $\text{UCCSD(T)}/\text{CBS}/\text{UCCSD(T)}/\text{L3a}_3$ ⁶ (рисунок 5), также выявил структуры, соответствующие изомерам $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I), $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II), $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III), $\text{E-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa) и $\text{Z-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IV6). Дальнейшая эволюция комплекса $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$, как показывают расчёты, может протекать по следующему пути: $(\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO})^{+\bullet}$ (VI) $\rightarrow$ $\text{Z-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IV6) $\rightarrow$ $\text{E-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa). Затем катион-радикал $\text{E-HCCHCO}^{+\bullet}$ (IVa) может превращаться в катион-радикал $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III), а также изомеры $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II) и $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I).

⁵ ZPVE – zero-point vibrational energy (энергия нулевых колебаний).

⁶ CBS – complete basis set (полный базисный набор).

Обнаружено, что фотолиз облучённых матриц $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{SF}_6/\text{Ar}$ светом с $\lambda_{\text{max}} = 445$ или 400 нм (см. рисунок 7) приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения «А» и появлению новой неидентифицированной полосы поглощения с максимум при 2198.6 см^{-1} (обозначена как «Б»; 2189.4 см^{-1} в матрице $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{SF}_6/\text{Ar}$).

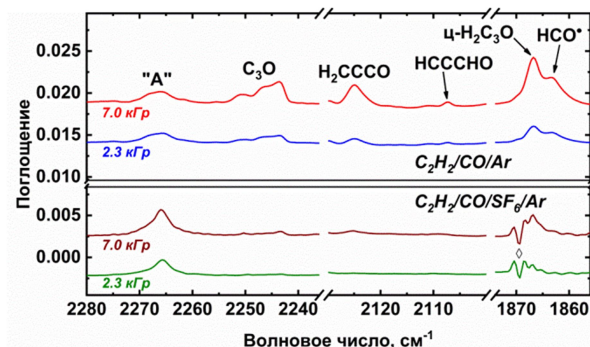


Рисунок 6. Разностные ИК-спектры облучённых матриц $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (1:3:1000) (верхняя панель) и $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{SF}_6/\text{Ar}$ (1:3:1:1000) (нижняя панель), иллюстрирующие влияние акцептора электронов (SF_6) на сигналы C_3O , H_2CCCO , HCCCHO , $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}$ и «А». Артефакты вычитания сигналов атмосферной воды на нижней панели отмечены ромбом.

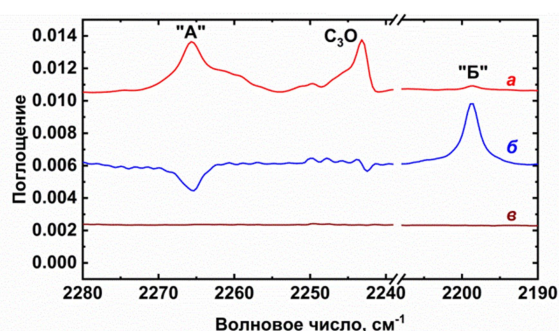


Рисунок 7. Разностные ИК-спектры образца $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{SF}_6/\text{Ar}$ (1:3:1:1000) иллюстрирующие эффект: радиолитиза образца в течение 20 мин (а), последующего фотолиза излучением $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм в течение 10 мин (б) и выдерживания образца после стадий а и б в течение 20 мин (в).

Квантово-химические расчёты гармонических частот колебаний свидетельствуют о том, что два изомера $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+}$ (IVa и IVб) могут отвечать за наблюдаемую полосу поглощения «А», а изомеру I, скорее всего, соответствует полоса поглощения «Б».

В ЭПР-спектре облучённого образца $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ зарегистрирован ряд новых, ранее неидентифицированных сигналов, которые отсутствуют в образцах, не содержащих CO. Интенсивность этих сигналов существенно возрастает в присутствии акцептора электронов (как и интенсивность полосы поглощения «А» в ИК-спектре той же системы). Более детальное рассмотрение позволяет выделить, по крайней мере, четыре сигнала, отмеченных как «А», в областях магнитного поля 330–331.4 и 336.7–338.1 мТл (рисунок 8).

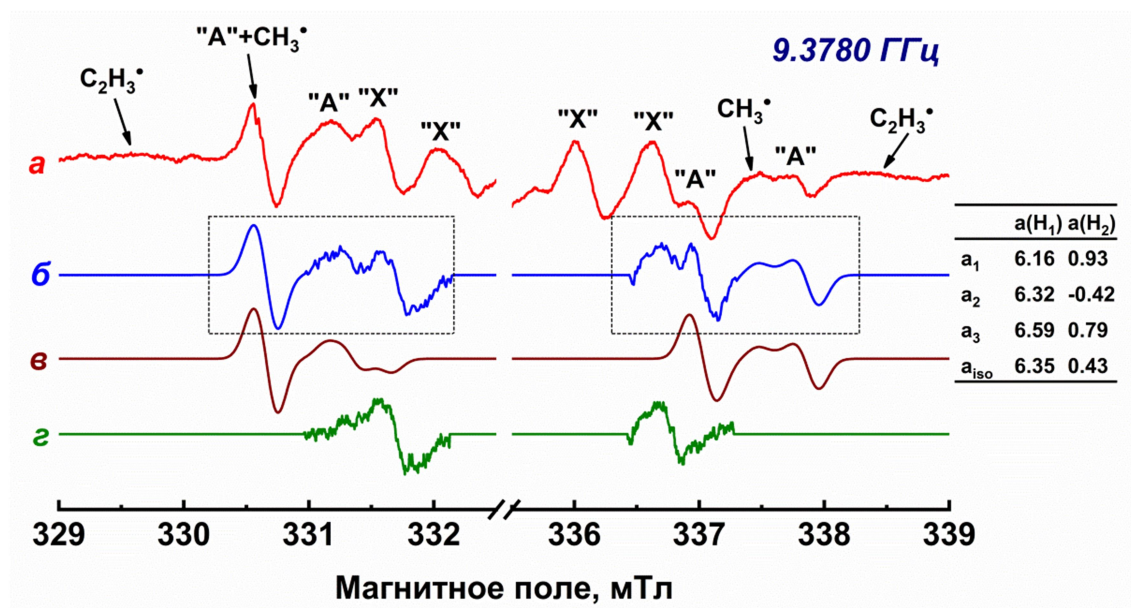


Рисунок 8. ЭПР-спектр облучённого образца $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$ 1:3:1:1000 (а), сумма спектров в и з (б), модель, описывающая сигнал «А» (в) и сигналы парамагнитных продуктов радиолитиза ацетилена «Х» (вероятно, $\text{C}_2\text{H}_2^{+\bullet}$), извлечённые из 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.

Моделирование в рамках анализа анизотропных спектров макроскопически неупорядоченных систем для катион-радикала **IVa** (см. рисунок 8) продемонстрировало удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом (разность значений находится в пределах 20–25 %), что представляется приемлемым с учётом погрешностей расчёта и влияния среды на параметры сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Следует подчеркнуть, что согласие параметров, полученных из моделирования экспериментального спектра, с расчётными параметрами для остальных структур гораздо хуже.

Фотолиз облучённой матрицы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{CFCl}_3/\text{Ar}$ 1:3:1:1000 светом с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм приводит к заметным изменениям в спектре ЭПР: уменьшается интенсивность сигнала «А» и наблюдается появление новых сигналов («Б»), которые могут соответствовать аналогичным фотоиндуцированным полосам поглощения «Б», зарегистрированным в ИК-спектре (см. рисунок 7). Значения параметров, полученные путём оптимизации разностного спектра ЭПР, находятся в хорошем согласии с данными квантово-химических расчётов для изомера **I**, что позволяет приписать сигналы «Б» катион-радикалу $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$.

Таким образом, согласие результатов квантово-химических расчётов и экспериментальных данных, полученных с помощью ИК и ЭПР-спектроскопии, а также кинетические и термодинамические аргументы позволили отнести сигнал «А» к катион-радикалу $E\text{-HCCNCO}^{+\bullet}$, а сигнал «Б» – к катион-радикалу $H_2CCCO^{+\bullet}$. Анализ дозовых зависимостей позволяет предположить, что катион-радикал $E\text{-HCCNCO}^{+\bullet}$ может играть роль ключевого интермедиата в радиационно-химическом синтезе пропиналя и циклопропенона.

В разделе 4.4 сравнивается радиационная химия изолированных комплексов $C_2H_2\cdots H_2O$ и $C_2H_2\cdots CO$. Отмечается, что радиационно-химические превращения комплекса $C_2H_2\cdots H_2O$ протекают преимущественно по пути окисления C_2H_2 и, в конечном итоге, могут приводить к разрыву прочной межуглеродной связи в ацетилене. Радиационная химия изолированного комплекса $C_2H_2\cdots CO$, напротив, связана с сохранением имеющегося углеродного скелета ацетилена. Основными продуктами радиолиза комплекса $C_2H_2\cdots CO$ являются соединения C_3 , т.е. наблюдается удлинение углеродной цепочки. В этом разделе также обсуждается возможное использование результатов для анализа радиационной химии смешанных льдов C_2H_2/H_2O и C_2H_2/CO .

В главе 5 рассматриваются радиационно-химические превращения молекул ацетальдегида (а также образующихся из них при радиолизе молекул кетена и винилового спирта) в условиях матричной изоляции и последующие фотохимические превращения одного из основных продуктов радиолиза CH_3CHO – ацетильного радикала.

Раздел 5.1 посвящён анализу ИК-спектров исходных и облучённых образцов CH_3CHO/Ng ($Ng = Ne, Ar, Kr, Xe$), а также матричных эффектов и влияния акцептора электронов на радиолиз. В ИК-спектрах облучённых образцов CH_3CHO/Ng обнаружены полосы поглощения CO , CH_4 , H_2CCO , H_2CCO-H_2 , $C_2H_2\cdots H_2O$, CH_2CHOH , $CH_3CO^\bullet$, $CH_3^\bullet$, $HCCO^\bullet$, CCO , $HCO^\bullet$, что подтверждается экспериментами с изотопным замещением (CD_3CDO ; рисунок 9).

Анализ начальных участков дозовых кривых (рисунок 10) даёт оценку радиационно-химических выходов примерно 1.7, 2.6, 2.6 и 0.8 $(100 \text{ эВ})^{-1}$ для Ne,

Ar, Kr и Xe, соответственно. Можно отметить, что эффективность расходования ацетальдегида в Ar и Kr выше, чем для этана, этилена и ацетилена.

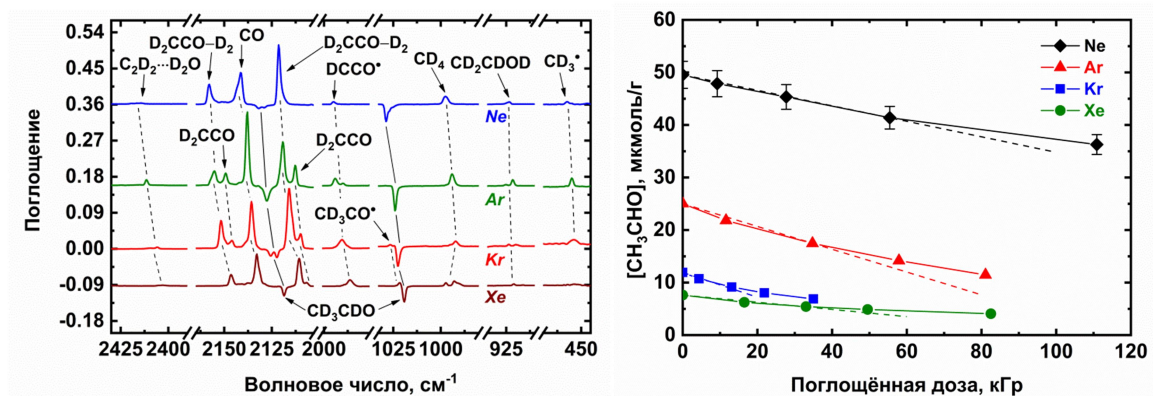


Рисунок 9. Разностные ИК-спектры, иллюстрирующие влияние облучения на образцы CD_3CDO/Ng 1:1000 ($Ng = Ne, Ar, Kr, Xe$). **Рисунок 10.** Дозовые зависимости радиолитов молекул ацетальдегида, изолированных в матрицах твёрдых благородных газов.

Добавление акцептора электронов в матрицу аргона снижает относительную эффективность образования CO , H_2CCO , H_2CCO-H_2 , $C_2H_2 \cdots H_2O$, $CH_3^{\cdot}$, $CH_3CO^{\cdot}$, $HCCO^{\cdot}$ 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 формирования CH_4 и CO , но приводит к сравнительно умеренному (примерно в 1.4 раза) снижению интенсивности сигналов H_2CCO , H_2CCO-H_2 , $HCCO^{\cdot}$ и CCO . Выход $CH_3CO^{\cdot}$ радикалов существенно снижается, а эффективность образования Xe_2H^+ возрастает.

В разделе 5.2 обсуждается вероятный механизм радиационно-химических превращений изолированных молекул ацетальдегида.

Сравнительно небольшой радиационно-химический выход разложения CH_3CHO в Xe, вероятнее всего, объясняется достаточно эффективным тушением возбуждённых молекул ацетальдегида в матрице ксенона [1; 3]. При этом относительно низкий выход расходования CH_3CHO в Ne, по-видимому, обусловлен либо влиянием матрицы на судьбу первичных катион-радикалов, либо сравнительно высокой диффузионной жёсткостью матричной клетки неона.

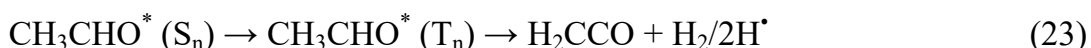
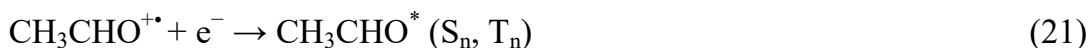
Одним из основных каналов радиационно-химических превращений ацетальдегида является распад на CH_4 и CO (реакция 19):



Другим важным каналом радиационно-химических превращений ацетальдегида в матрицах твёрдых благородных газов является образование «возмущённого» кетена (реакция 20):



Снижение выхода кетена в присутствии акцептора электронов в матрице аргона может указывать на существенную роль триплетных возбуждённых состояний (T_n). Такие состояния могут заселяться как посредством ион-электронной рекомбинации (реакции 21 и 22), так и напрямую, в результате интеркомбинационной конверсии (реакция 23; этот процесс более эффективен в Хе за счёт эффекта «тяжёлого» атома):

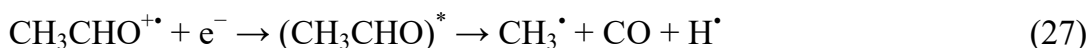


Последующее дегидрирование кетена приводит к образованию НССО и ССО (реакции 24 и 25):



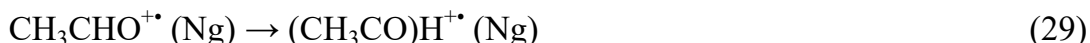
Сходное влияние матрицы на эффективность образования CH_2CHOH и комплекса $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (более эффективное образование в Ne и Ar), скорее всего, связано с высоким вкладом ионных каналов в образование этих соединений.

Ионные каналы могут играть существенную роль в образовании метильных радикалов (в частности, путём фрагментации «горячих» катион-радикалов ацетальдегида [11], реакция 26). Другой возможный источник метильных радикалов – диссоциация на три фрагмента (реакция 27):



Ацетильные радикалы смогут получаться в результате депротонирования катион-радикалов ацетальдегида на матрицу (реакция 28), что объясняет наблюдаемое в этой работе увеличение выхода $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ 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 [1; 3]. Однако в присутствии акцептора

электронов (CFCl_3) в ксеноне надёжно не обнаружены полосы поглощения радикалов $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$, что не согласуется с реакцией 28. Можно предположить, что катион-радикал $\text{CH}_3\text{CHO}^{+\bullet}$, скорее всего, не депротонируется непосредственно на матрицу, а претерпевает катализируемый матрицей внутримолекулярный перенос атома водорода с образованием дистонического катион-радикала (реакция 29):



Ещё одним возможным каналом образования ацетильных радикалов является диссоциация триплетных возбуждённых состояний (реакция 30), которые заселяются либо путём рекомбинации зарядов, либо за счёт интеркомбинационной конверсии (последний процесс наиболее эффективен в матрице ксенона, что согласуется с наблюдаемым матричным эффектом):



В заключение этого раздела отмечается, что результаты данной работы указывают на ключевую роль процессов, связанных с разрывом С–С связи в радиационной химии изолированных молекул CH_3CHO . Основными продуктами радиолиза ацетальдегида являются CH_4 и CO , которые обладают сравнительно высокой стабильностью и радиационной стойкостью. Наряду с ними наблюдаются и молекулярные C_2 продукты радиолиза, ключевыми из которых являются H_2CCO и CH_2CHOH . Их образование может быть существенно для радиационно-химической эволюции ацетальдегида в межзвёздных средах.

В разделе 5.3 анализируется влияние фотолиза на ИК-спектры облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Ng}$. Обнаружено, что значительная часть радикалов $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ (более половины) остаётся даже после сравнительно длительного (более 60 минут) фотолиза светом с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм. В результате также появляются новые полосы поглощения, которые отвечают CO и метильным радикалам. При этом в Хе максимумы полос поглощения несколько сдвинуты относительно полос изолированных CO и $\text{CH}_3^\bullet$ (см. рисунок 11), что позволяет предположительно отнести их к радикал-молекулярной паре $\text{CH}_3^\bullet$ и CO ($\text{CH}_3^\bullet\text{--CO}$), стабилизированной в одной матричной «клетке».

«Фотоустойчивость» $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ радикалов в ксеноне, вероятнее всего, связана с «темновым» восстановлением радикалов при 5 К (в других матрицах подобное «темновое» восстановление при столь низкой температуре не наблюдается). Формально-кинетические параметры реакции $\text{CH}_3^\bullet\text{-CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ составляют $k = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\tau_{1/e} = 420 \pm 80 \text{ с}$ (см. рисунок 11). Грубая оценка изотопного эффекта, основанная на сравнении кинетики восстановления $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ и $\text{CD}_3\text{CO}^\bullet$ радикалов, даёт значение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 2$.

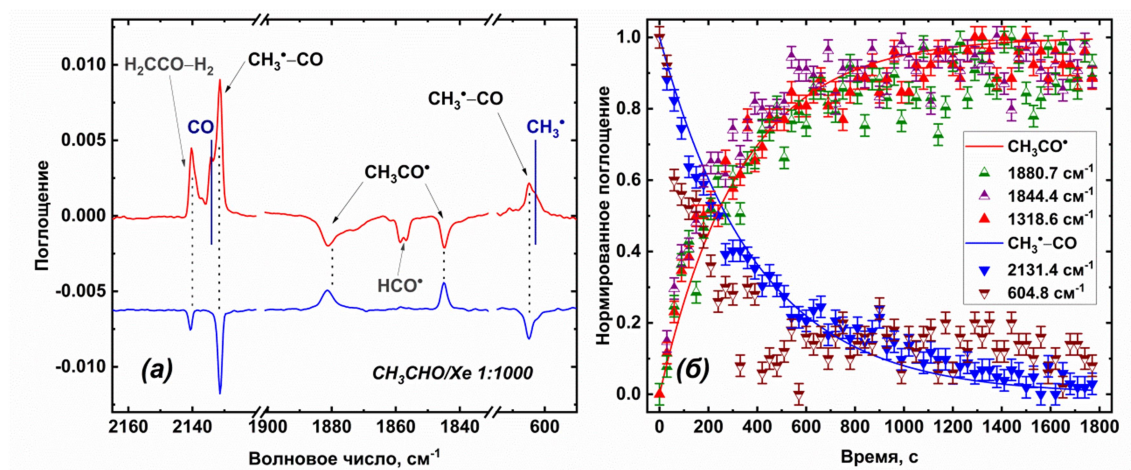


Рисунок 11. (а) Разностные ИК-спектры облучённых образцов $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Xe}$ 1:1000, иллюстрирующие эффект фотолиза (10 минут светом с $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ нм}$ плюс 40 минут светом с $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ нм}$; верхний спектр) и последующее выдерживание образца в темноте при 5 К в течение 40 минут (нижний спектр). Максимумы полос поглощения изолированных CO и $\text{CH}_3^\bullet$, зарегистрированные в этом эксперименте, указаны сплошными линиями. (б) Кинетические кривые для реакции $\text{CH}_3^\bullet\text{-CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ в матрице ксенона при 5 К.

Можно предположить, что протекание рассматриваемой реакции только в Хе, по-видимому, связано либо со значительным влиянием матрицы на высоту барьера реакции, либо с существенным вкладом туннелирования.

В заключении рассмотрены некоторые общие закономерности радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул C_2 и межмолекулярных комплексов ацетилена при криогенных температурах, а также возможные следствия полученных результатов с точки зрения интерпретации процессов, протекающих в космических льдах под действием ионизирующих излучений.

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 ацетилен.
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 $C_2H_2 \cdots CO$ ($E-HCCNCO^+$). 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 . Продemonстрирована фоточувствительность $CH_3CO^{\bullet}$ в матрицах твёрдого Ne , Ar , Kr и He , а также последующее восстановление ацетильного радикала в He при 5 К.

Список литературы

1. Фельдман В.И. Матричная изоляция и матричная стабилизация в химии высоких энергий // Экспериментальные методы химии высоких энергий / (под ред. М.Я. Мельникова). – Москва: Изд-во МГУ, 2009. – С. 288–368.

2. 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/>.
3. 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.
4. 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. – Т. 18. – №. 47. – С. 32503–32513.
5. Радиационная химия углеводородов / (под ред. Г. Фёльдиака). – Москва: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
6. Engdahl A., Nelander B. The acetylene-water complex. A matrix isolation study // *Chemical physics letters*. – 1983. – Т. 100. – №. 2. – С. 129–132.
7. Moore C.B., Pimentel G.C. Infrared spectrum and vibrational potential function of ketene and the deuterated ketenes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – Т. 38. – №. 12. – С. 2816–2829.
8. 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. – Т. 116. – №. 23–24. – С. 3468–3474.
9. 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: Cyclopropenone (c-C₃H₂O) and Propynal (HCCCHO) // *The Astrophysical Journal*. – 2008. – Т. 686. – №. 2. – С. 1493.
10. 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. – Т. 123. – №. 6. – С. 064318.
11. 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации

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

1. 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).