

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Волосатова Анастасия Дмитриевна**

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

1.4.4 – физическая химия

**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 .....	13
1.1 Использование матричной изоляции для моделирования предбиологической молекулярной эволюции в космическом пространстве .....	13
1.1.1 Основы радиолиза молекул в условиях матричной изоляции .....	13
1.1.2 Возможности использования матричной изоляции в лабораторной астрохимии .....	15
1.1.3 Синтез кислород- и азотсодержащих молекул из межмолекулярных комплексов в условиях матричной изоляции.....	17
1.2 Структура и механизмы фотохимических и радиационно-химических превращений простых нитрилов.....	19
1.2.1 Цианид водорода (HCN).....	19
1.2.2 Ацетонитрил (CH <sub>3</sub> CN).....	20
1.2.3 Пропионитрил (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN) .....	24
1.2.4 Ненасыщенные нитрилы .....	26
1.3 Механизмы синтеза азотсодержащих молекул в космическом пространстве .....	27
1.3.1 Образование нитрилов.....	28
1.3.2 Образование аминов .....	28
1.3.3 Образование амидов .....	29
1.3.4 Астрохимический синтез аминокислот .....	32
1.3.5 Образование азотистых органических оснований.....	33
1.4 Заключение по обзору литературы .....	34
2 Методика эксперимента и квантово-химических расчётов.....	37
2.1 Используемые вещества.....	37
2.2 Используемое оборудование .....	38
2.2.1 Приготовление газовых смесей .....	38
2.2.2 Криостат.....	39
2.2.3 Осаждение образца и определение толщины слоя .....	41
2.2.4 Радиолиз и фотолиз матриц .....	42

2.2.5 Регистрация ИК спектров.....	43
2.3 Квантово-химические расчёты.....	43
3 Радиационно-химические превращения ацетонитрила и пропиолового нитрила .....	45
3.1 Радиационная химия $\text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{CD}_3\text{CN}$ в широком диапазоне поглощённых доз .....	46
3.1.1 Состав продуктов радиолиза.....	46
3.1.2 Фотохимия радикалов $\text{CCN}^*$ и $\text{CNC}^*$ .....	51
3.1.3 Механизмы радиационно- и фотоиндуцированных превращений.....	53
3.2 Радиационно-химические превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	58
3.2.1 Спектроскопия комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	58
3.2.2 Радиационно-химические превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .....	61
3.2.3 Анализ радиационно-химических превращений в системе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ .....	64
3.3 Радиационная химия $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ .....	66
3.3.1 Состав продуктов радиолиза.....	66
3.3.2 Механизмы радиационно-индуцированных превращений.....	68
3.4 Заключение к главе .....	72
4 Радиационно-химический синтез простых нитрилов .....	74
4.1 Комплекс $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$ .....	75
4.1.1 Спектроскопия комплексов $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$ и $\text{CH}_4\cdots\text{HNC}$ .....	75
4.1.2 Радиационно-химические процессы в системах $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$ .....	79
4.1.3 Анализ радиационно-химических превращений в системах $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$ .....	83
4.2 Комплекс $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ .....	87
4.2.1 Спектроскопия комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ .....	87
4.2.2 Радиационно-химические превращения в системах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$ .....	92
4.2.3 Идентификация комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^*$ .....	95
4.3 Комплексы $\text{C}_2\text{H}_n\cdots\text{HCN}$ ( $n = 2, 4, 6$ ) .....	103
4.3.1 Спектроскопия комплексов $\text{C}_2\text{H}_n\cdots\text{HCN}$ ( $n = 2, 4, 6$ ).....	103
4.3.2 Радиационная химия комплексов $\text{C}_2\text{H}_n\cdots\text{HCN}$ ( $n = 2, 4, 6$ ) .....	106
4.3.3 Вероятный механизм радиационно-химических превращений комплексов $\text{C}_2\text{H}_n\cdots\text{HCN}$ ( $n = 2, 4, 6$ ) .....	110
4.4 Заключение к главе .....	114
Заключение .....	116
Основные результаты и выводы.....	120

Список литературы .....	121
Благодарности .....	145
Приложение А .....	146
Приложение Б .....	149
Приложение В .....	152

## Список сокращений

а.е. – атомные единицы

ВУФ – вакуумный ультрафиолет

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

УФ – ультрафиолет

ЭИ – энергия ионизации

ЭП – энергия появления

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

CBS – complete basis set (полный базисный набор)

Ng – noble gas (обозначение атома благородного газа)

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

## Введение

### Актуальность темы исследования и степень её разработанности

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

проводится на потенциальной поверхности основного электронного состояния (реже – с учётом низших возбуждённых состояний), а сложная химическая динамика первичных радиационно-индуцированных интермедиатов (ионных и нейтральных) остаётся за рамками рассмотрения.

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

### **Цель и задачи заботы**

**Цель** работы состоит в установлении возможных механизмов радиационно-химических превращений и радиационно-индуцированного синтеза молекул ацетонитрила и пропиолового нитрила, изолированных в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов, а также в получении новой информации о спектроскопии, структуре и свойствах интермедиатов изучаемых радиационно-индуцированных превращений. Ввиду этого в настоящей работе поставлены следующие основные **задачи:**

1. Определить состав и спектроскопические свойства интермедиатов и продуктов радиационно-химических превращений изолированных молекул ацетонитрила и пропиолового нитрила в широком диапазоне поглощённых доз, а также

исследовать влияние матрицы на эффективность и направление изучаемых радиационно-индуцированных превращений.

2. Получить информацию о колебательных спектрах комплексов  $C_2H_2 \cdots NH_3$ ,  $C_2H_2 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6 \cdots HCN$ ,  $CH_4 \cdots HCN$  и  $CH_3CN \cdots H_2O$  и продуктов их радиационно-химических превращений в условиях матричной изоляции.
3. На основе полученных данных проанализировать возможные механизмы радиационно-индуцированного синтеза и деградации простых нитрилов в астрохимических средах.

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

### Методология и методы исследования

Методология работы состояла в использовании метода матричной изоляции в сочетании с квантово-химическими расчетами для изучения механизмов радиационно-индуцированных превращений ацетонитрила, его комплекса с водой, пропилового нитрила и ряда других комплексов азотсодержащих молекул, изолированных в химически инертных твёрдых матрицах при криогенных температурах. В качестве матричных веществ использовались различные благородные газы (Ne, Ar, Kr и Xe), что позволяет извлечь информацию о влиянии основных физических характеристик среды на наблюдаемые радиационно-химические превращения. Образцы готовились посредством осаждения заранее приготовленной газовой смеси исследуемого соединения (или обоих компонентов комплекса) и избытка благородного газа. Для изучения радиационно-индуцированных процессов в исследуемых образцах использовалось рентгеновское излучение, в ряде случаев исследовались фотохимические превращения продуктов радиолитического разложения под действием света в видимой и ближней УФ области. Идентификация продуктов и интермедиатов выполнялась с помощью ИК спектроскопии. Квантово-химические расчёты структуры, энергии и ИК спектроскопических характеристик исходных комплексов, интермедиатов и продуктов реакций проводились на уровне MP2 и CCSD(T).

### **Научная новизна**

В работе получены следующие новые результаты:

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

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Молекулы ацетонитрила в условиях матричной изоляции претерпевают последовательное радиационно-индуцированное дегидрирование до радикалов  $CCN^*$  и  $CNC^*$ , которые могут вступать во взаимные фотопревращения. В

аналогичных условиях молекулы пропиолового нитрила претерпевают процессы дегидрирования и фрагментации углеродного скелета.

2. Радиолиз комплексов  $C_2H_2 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6 \cdots HCN$  при криогенных температурах приводит к синтезу ряда  $C_3$  нитрилов и изонитрилов, а в результате радиолиза комплекса  $CH_4 \cdots HCN$  образуются ацетонитрил и изоацетонитрил.
3. В результате радиационно-химических превращений комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$  образуется радикал-молекулярный комплекс  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$ , который, вероятно, является важным интермедиатом в «синтетической» химии, протекающей в этой системе.
4. Радиолиз комплекса  $CH_3CN \cdots H_2O$  в низкотемпературных матрицах твёрдых благородных газов приводит к образованию продуктов синтеза (ацетимидная кислота, ацетамид), а также гидроксиацетонитрила и ацетонитрил-N-оксида.

#### **Личный вклад автора**

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

#### **Степень достоверности**

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

#### **Апробация результатов исследования**

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: XXXV и XXXVI Всероссийский

симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пос. Поведники, Московская обл. Мытищинский район, Россия, 2018 и 2019 (устные доклады), 13<sup>th</sup> International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP), Москва, Россия, 2018 (стендовый доклад), 14<sup>th</sup> Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Шиофок, Венгрия, 2019 (стендовый доклад), XXIX Баховские чтения по радиационной химии, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 2019 (устный доклад), XXXIII Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе, сан. Маяк, Россия, 2021 (стендовый доклад), The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry, Франция, 2022 (устный и стендовый доклады).

### **Публикации по теме диссертации**

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

5 статей в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. — «Физическая химия»:

1. Volosatova A.D., Kameneva S. V., Feldman V. I. Formation and interconversion of CCN and CNC radicals resulting from the radiation-induced decomposition of acetonitrile in solid noble gas matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Т. 21. – №. 24. – С. 13014–13021 (Импакт-фактор WoS 2021 3.676).
2. Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Sosulin I.S., Kameneva S.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of HCN...C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN...C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HCN...C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> complexes in noble gas matrices: Synthesis of C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>N molecules in cryogenic media // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2021. – Т. 180. – С. 109232 (Импакт-фактор WoS 2021 2.858).
3. Sosulin I.S., Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Kameneva S.V. A matrix isolation and Ab initio study on C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>...HCN complex: An unusual example of hydrogen bonding // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – Т. 1231. – С. 129910 (Импакт-фактор WoS 2021 3.196).
4. Volosatova A.D., Lukianova M.A., Zasimov P.V., Feldman V.I. Direct evidence for a radiation-induced synthesis of acetonitrile and isoacetonitrile from a 1:1 CH<sub>4</sub>...HCN complex at cryogenic temperatures: is it a missing link between inorganic and prebiotic astrochemistry? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Т. 23. – №. 34. – С. 18449–18460 (Импакт-фактор WoS 2021 3.676).

5. Volosatova A.D., Zasimov P.V., Feldman V.I. Radiation-induced Transformation of the  $C_2H_2 \cdots NH_3$  Complex in Cryogenic Media: Identification of  $C_2H_2 \cdots NH_2^*$  Complex and Evidence of Cold Synthetic Routes // Journal of Chemical Physics. – 2022. – Т. 157. – С. 174306 (Импакт-фактор WoS 2021 3.488).

3 публикации в сборниках материалов и тезисов всероссийских и международных конференций:

6. Volosatova A.D., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of  $CH_3CN$  and  $C_2H_5CN$  molecules in noble gases matrices // 14<sup>th</sup> Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Программа и тезисы докладов – Шиофок, Венгрия. 2019. С. P1.
7. Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I.  $CH_3CN$  complexes with water and carbon dioxide and their radiation-induced transformations in low-temperature matrices // The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry. Программа и сборник тезисов (под ред. Комитета фонда Миллера) – Франция. 2022. С. 45.
8. Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I.  $CH_3CN$  complex with water as a precursor for radiation induced synthesis of acetamide in low-temperature matrix // Conference on Chemistry and Physics at Low Temperatures (CPLT 2022). Сборник тезисов – Вишеград, Венгрия. 2022. С. 122.

### **Структура и объём диссертации**

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

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Использование матричной изоляции для моделирования предбиологической молекулярной эволюции в космическом пространстве

#### 1.1.1 Основы радиолиза молекул в условиях матричной изоляции

Согласно общепринятым представлениям [1–3], фотохимические и радиационно-химические процессы, протекающие при низких и сверхнизких температурах, играют важнейшую (а во многих случаях – ключевую) роль в формировании сложных органических молекул и биомолекул в межзвёздной среде и различных космических объектах. Между тем, традиционные лабораторные исследования радиационной химии и фотохимии модельных молекулярных льдов, отвечающих по составу космическим льдам (см., например, [4–6]), как правило, не позволяют выделить отдельные стадии протекающих процессов и установить структуру и свойства высокорекреационных интермедиатов. Для решения этой проблемы чрезвычайно полезен метод матричной изоляции, который, по существу, позволяет увеличить время жизни активных частиц практически до бесконечности в лабораторной шкале и обеспечивает при этом высокую спектроскопическую информативность, которая обеспечивает надёжную и однозначную идентификацию. Этот метод, разработанный в 1950-х гг. [7], заключается в низкотемпературной стабилизации исследуемых молекул в инертной среде. Важным условием в данном случае является высокое разбавление, необходимое для минимизации «контактов» исследуемых молекул. Как правило, в экспериментах по матричной изоляции используют отношения концентраций целевого компонента к инертному газу от 1:1000 до 1:10000.

В большинстве случаев для матричной изоляции используются матрицы твердых благородных газов, для которых характерны низкая диффузионная подвижность в широком диапазоне температур, отсутствие собственных полос поглощения в ИК и ЭПР спектрах, низкая поляризуемость и, как следствие, слабое взаимодействие с исследуемыми молекулами. Эти особенности матриц позволяют получать более точные спектроскопические характеристики высокорекреационных интермедиатов в сравнении с исследованиями в молекулярных льдах и изучать механизмы образования интермедиатов под действием высокоэнергетических излучений.

Следует отметить, что большинство традиционных исследований интермедиатов с использованием матричной изоляции связаны с их фотохимической генерацией (прямое возбуждение изолированных в матрице молекул под действием УФ излучения в ближней или вакуумной области; см., например, [8–10]). В этом случае матрица служит стабилизирующей средой для образовавшихся интермедиатов, а также (в определённой мере) резервуаром для отвода избыточной энергии. Между тем, исследования с использованием ионизирующих излучений (ускоренных электронов [11, 12] или рентгеновского излучения [13, 14]) до сих пор ограничены. Следует подчеркнуть, что при радиоллизе первичное поглощение энергии высокоэнергетических фотонов или электронов почти полностью (более чем на 99 %) происходит в матрице, и оно приводит к образованию огромного количества вторичных электронов с относительно невысокой энергией ( $\sim 10^3$  электронов на один первичный акт поглощения). В условиях высокого разбавления в результате взаимодействия вторичных электронов с веществом происходит, в основном, образование ионизированных и возбуждённых атомов матрицы. Протекающие при радиоллизе в матрице процессы можно представить следующей схемой [12, 15] (Ng – атом матричного газа, М – целевая изолированная молекула):



Достаточно высокие радиационно-химические выходы (достигающие 2–5 молекул  $(100 \text{ эВ})^{-1}$ , в частности, для простых нитрилов и углеводов [11, 12, 14]) свидетельствуют об эффективности рассматриваемых процессов даже в условиях высокого разбавления (1:1000).

Важно отметить, что на распределение каналов превращения влияют ЭИ матричного вещества и исследуемых молекул. Использование матриц с разными значениями ЭИ влияет на эффективность передачи заряда и позволяет экспериментально моделировать реакции «горячих» катион-радикалов, которые

возникают вследствие наличия избыточной энергии в процессе переноса положительного заряда («зазора» между ЭИ матрицы и исследуемого вещества) [12, 16].

### *1.1.2 Возможности использования матричной изоляции в лабораторной астрохимии*

Развитие спектроскопических методов позволило обнаружить более чем 200 различных молекулярных частиц в межзвездной среде, кометах и атмосферах планет, включая нейтральные молекулы, радикалы, положительно- и отрицательно-заряженные ионы [17]. Лабораторная астрохимия включает в себя теоретические (с использованием методов квантовой химии и формально-кинетического моделирования) и экспериментальные модельные исследования. Теоретические модели, как правило, основаны на достаточно сложных схемах процессов, включающих большое количество элементарных реакций с участием высокореакционных интермедиатов [18], которые требуют экспериментальной верификации. С экспериментальной точки зрения астрохимия может быть условно разделена (в зависимости от условий реального протекания химических реакций и их моделирования) на две больших части – «горячую» и «холодную» астрохимию. Для «горячей» астрохимии характерны процессы, происходящие в протопланетарных дисках и плазме при температурах от 100 К и выше (см., например, [19, 20]). Реакции «холодной» астрохимии осуществляются преимущественно при температурах ниже 100 К в межзвездных облаках, кометных и планетарных льдах. Такие процессы могут происходить как в газовой, так и в конденсированной фазах [21].

Наибольшую сложность для изучения представляет собой химическая эволюция вещества в модельных космических льдах под действием высокоэнергетического излучения. Традиционно используемые методы регистрации продуктов, такие как ИК спектроскопия или масс-спектрометрия, не дают полной информации о механизмах протекающих химических реакций. Использование метода матричной изоляции позволяет получать спектроскопические характеристики тех интермедиатов, обнаружение которых невозможно в модельных «астрохимических» льдах. Главное ограничение этого метода, на первый взгляд, заключается в кардинальном различии состава льдов и матриц, которые используются для экспериментов – льды, которые встречаются в межзвездной среде, состоят, в основном, из  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , в которых в

небольших количествах присутствуют другие молекулы, являющиеся возможными участниками предбиологической эволюции [2]. Однако следует подчеркнуть, что использование матричной изоляции имеет не только спектроскопическое преимущество (получение высокоинформативных спектров с узкими линиями), но (что не менее важно) позволяет непосредственно наблюдать элементарные стадии химических процессов – от образования первичной ионной частицы до формирования продуктов разных поколений. Можно отметить, что многие интермедиаты, присутствующие в космическом пространстве, были впервые идентифицированы и охарактеризованы в матричных экспериментах, что позволило в дальнейшем обнаружить их уже в реальных космических средах [17, 22].

Одним из самых распространенных спектроскопических методов для регистрации продуктов и интермедиатов химических превращений в условиях матричной изоляции является ИК спектроскопия. Данный метод позволяет идентифицировать практически все молекулярные частицы, за исключением двухатомных гомоядерных молекул. ИК спектроскопия применима для характеристики как нейтральных ионов и радикалов, так и астрохимически важных молекул (например, циклополиенов [23, 24]), метастабильных структурных изомеров и высокоэнергетических конформеров различных молекул. В комбинации с ИК спектроскопией также может быть эффективна спектроскопия УФ и видимого диапазонов для обнаружения ионов, ароматических соединений и молекул с сопряженными связями [25–28].

Для изучения парамагнитных частиц (свободные радикалы, ион-радикалы, состояния со спином  $S \geq 1$ ) часто используют спектроскопию ЭПР. Этот метод позволяет получать информацию о структуре радикалов, а также о сверхтонком взаимодействии. В обзоре [29] показано, что матричная изоляция в комбинации с ЭПР спектроскопией успешно применяется для идентификации тех радикалов, которые невозможно обнаружить другим способом, а также дополняет информацию о тех многочисленных соединениях, которые были обнаружены в космическом пространстве. К такому же выводу приходят авторы работы [30]: в условиях матричной изоляции возможно провести детальное исследование высокореакционных интермедиатов, обнаруженных в атмосферах, межзвездных облаках, высокоэнергетических средах, в то время как в газовой фазе их стабилизировать, более того, идентифицировать, не удалось.

Примеры высокоинформативной комбинации методов ЭПР и ИК спектроскопии в условиях матричной изоляции можно найти в работах [11, 15, 31].

Важно отметить, что матричная изоляция является весьма эффективным методом для изучения слабосвязанных межмолекулярных комплексов [32, 33], а также продуктов их превращений. Информация о строении и свойствах подобных комплексов чрезвычайно важно для понимания радиационно-индуцированных астрохимических процессов, протекающих при экстремально низких температурах. С методологической точки зрения это является основой концепции «строительных блоков», в которых комплексы (как правило, состава 1:1) рассматриваются в качестве элементарных «кирпичиков» для синтеза сложных молекул в условиях замороженной молекулярной подвижности, характерных для космических льдов [34–37].

### *1.1.3 Синтез кислород- и азотсодержащих молекул из межмолекулярных комплексов в условиях матричной изоляции*

В общем виде для синтеза новой молекулы требуются взаимодействие реагентов, а также отвод избыточной энергии в случае радиационно- или фотоиндуцированной реакции. В космическом пространстве средой для химических реакций могут служить ледяные образования в межзвёздном и кометном веществе («космические льды»). Как было уже сказано выше, многие льды состоят в основном из  $H_2O$ . Содержание CO и  $CO_2$  в различных ледяных объектах варьируется от 1 до 80 % относительно содержания  $H_2O$  [38–43]. Также наиболее распространенными компонентами являются  $CH_3OH$  (1–30 % от содержания  $H_2O$  во льдах, насыщенных CO),  $HCOOH$ ,  $CH_2O$  и  $NH_3$ .

При воздействии излучения ледяные матрицы поглощают энергию и передают ее другим молекулам, содержащимся в меньших концентрациях. В отсутствие термических реакций при экстремально низких температурах решающую роль в синтезе новых молекул, очевидно, играют так называемые «заготовки» – межмолекулярные комплексы. Тем не менее, подобные ассоциаты не были обнаружены (или, по крайней мере, идентифицированы) в космических объектах, и в известной литературе на данный момент имеется ограниченная информация о спектроскопии комплексов, содержащих наиболее распространенные молекулы.

Самым простым способом синтеза матрично-изолированных комплексов является соосаждение исследуемых молекул из газовой фазы [35, 37]. Недостатками такого

способа являются низкие выходы получаемых комплексов, а также невозможность контролировать их состав в концентрированных системах. Комплексы в матрицах также могут быть синтезированы с помощью фотолиза молекулы-прекурсора [32]. Это позволяет контролировать состав и количество полученного комплекса. Однако возможности этого метода ограничены вследствие необходимости поиска подходящей молекулы, чувствительной к оптическому излучению [44–46].

Радиационная химия межмолекулярных комплексов в условиях матричной изоляции изучена крайне мало, а систематические исследования в этом направлении были впервые начаты в лаборатории химии высоких энергий химического факультета МГУ несколько лет назад. В контексте синтеза органических и предбиологических молекул следует выделить экспериментальные работы, показавшие возможность синтеза радикала  $\text{HOCO}^\bullet$  и молекул муравьиной кислоты. Было обнаружено, что радиолиз и фотолиз межмолекулярных комплексов  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}$  [47] и  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_2$  [48] ведет к образованию радикала  $\text{HOCO}^\bullet$ , критически значимого для синтеза аминокислот в межзвездной среде. В системах  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  в результате фото- и радиационно-индуцированных превращений комплекса  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}$  образуется муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  [47].

В качестве примера эффективности использования матричной изоляции для экспериментального моделирования механизмов образования сложных органических соединений в межзвездной среде можно привести работы по синтезу кислородсодержащих молекул из комплексов углеводородов,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [35, 49]. Так, радиолиз изолированного комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  при криогенных температурах приводит к образованию молекулы винилового спирта и кетена [49]. Радиолиз комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$  при 5 К [35] приводит к синтезу различных  $\text{C}_3$  молекул, таких как  $\text{C}_3\text{O}$ ,  $\text{HCCCHO}$  (пропиналь),  $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}$  (циклопропенон),  $\text{H}_2\text{CCCO}$  (пропадиенон) и  $\text{HC}_3\text{O}^\bullet$ . Важным интермедиатом наблюдаемых превращений может быть катион-радикал  $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$  [31], а конечной точкой эволюции исходного комплекса в матрицах является  $\text{C}_3\text{O}$ . В космическом пространстве  $\text{C}_3\text{O}$ , вероятно, может давать углеродную цепь для построения более сложных органических молекул.

Радиационно-индуцированный синтез азотсодержащих молекул из матрично-изолированных комплексов, насколько известно автору, был впервые осуществлён в рамках данной диссертационной работы. Таким образом удалось получить простые

нитрилы из комплексов углеводородов с HCN [37, 50], а также формамид из комплекса  $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$  [51]. Эти работы подробно рассмотрены в следующих главах настоящей диссертации.

Таким образом, можно заключить, что использование метода матричной изоляции позволяет моделировать шаг за шагом ключевые превращения биологически значимых молекул, идентифицировать которые во льдах невозможно. Этот подход можно рассматривать как важное звено между теоретическими исследованиями и экспериментальными результатами, полученными в молекулярных льдах сложного состава.

## 1.2 Структура и механизмы фотохимических и радиационно-химических превращений простых нитрилов

Нитрилы – молекулы, содержащие CN-группу – являются самым большим классом органических веществ в межзвездной среде. Кроме того, они также были обнаружены в кометных комах и в атмосфере Титана [39]. Нитрилы часто рассматривают в качестве возможных участников предбиологической эволюции вследствие их способности образовывать амиды и карбоновые кислоты (включая аминокислоты) в результате гидролиза [52].

### 1.2.1 Цианид водорода (HCN)

Молекула HCN имеет ЭИ 13.7 эВ [53]. Данные по газофазному сродству к электрону сильно различаются – от 0 до 1 эВ, однако оно, вероятно, в любом случае положительно [53].

Цианид водорода, как простейший представитель класса нитрилов, не поглощает в видимой области и в ближнем УФ. Полосы поглощения HCN можно обнаружить при длинах волн ниже 190 нм, самые интенсивные полосы располагаются при длине волны меньше 112 нм. Имеющиеся три серии полос поглощения в области 135–190 нм относятся к  $\alpha$ -X,  $\beta$ -X и  $\gamma$ -Y-системам [54, 55]. В основном состоянии HCN – линейная молекула, в первом синглетном возбужденном она имеет угловую форму.

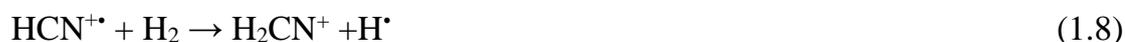
Основным продуктом ионизации молекулы электронным ударом является ион  $\text{HCN}^+$  [56]. Также в этих экспериментах были обнаружены ионы  $\text{CN}^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$  и  $\text{HCN}^{2+}$ .

Обзор фотохимии и радиационной химии цианистого водорода приведён в работе [57]. Основные фотохимические процессы с участием HCN в газовой фазе включают образование молекулярного водорода и полимера (CN)<sub>x</sub>. Также были обнаружены небольшие количества (CN)<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. В литературе имеются данные также о химических реакциях катион-радикалов HCN<sup>+</sup>, полученных в результате масс-спектрометрических экспериментов.

Состав продуктов, возникающих в результате ВУФ фотолиза (100–250 нм) твердого цианида водорода при 18 К, ничем не отличается от радиолиза протонами 0.8 МэВ в той же системе. В спектрах после облучения была зафиксирована полоса поглощения аниона CN<sup>-</sup>, а также несколько неотнесённых полос. При действии гамма-излучения на чистый цианистый водород при 77 К образуются радикалы H<sub>2</sub>CN<sup>•</sup>, HCNH<sup>•</sup> (предположительно), CN<sup>•</sup>, катион H<sub>2</sub>CN<sup>+</sup> и анион CN<sup>-</sup>.

Предполагается, что HCN является источником радикала CN<sup>•</sup> в космическом пространстве [58] и таким образом может служить прекурсором для образования (CN)<sub>x</sub> цепей разнообразного состава, обнаруженных в межзвёздной среде.

Образующийся в результате ионизации HCN катион-радикал HCN<sup>+</sup> вступает в различные ион-молекулярные реакции [59]:



Подобные реакции происходят в молекулярных облаках с участием наиболее распространенных в космическом пространстве молекул – H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

### 1.2.2 Ацетонитрил (CH<sub>3</sub>CN)

Ацетонитрил – простейший органический нитрил – характеризуется ЭИ равной 12.2 эВ [53]. В литературе имеются данные о его присутствии, как в Солнечной системе, так и за ее пределами [61, 62]. Несмотря на то, что эти наблюдения ограничены газовой фазой, можно полагать, что CH<sub>3</sub>CN также присутствует в ледяных пылинках и играет очень важную роль в твердофазной химии азотсодержащих соединений [62]. В связи с этим ряд современных работ, направленных на изучение фотохимии и радиационной химии ацетонитрила, имеет астрохимическую мотивацию.

Электронные спектры поглощения  $\text{CH}_3\text{CN}$  изучены достаточно подробно. Три серии интенсивных полос поглощения, соответствующие переходам  $\pi$ -электронов, зафиксированы при длинах волн ниже 129.2 нм. Кроме этого, также наблюдается широкая полоса с максимумом около 136 нм. В ближнем УФ диапазоне поглощение находится на длине волны 352 нм. Молекула ацетонитрила обладает очень низким сродством к электрону – 0.003–0.011 эВ [63].

Для понимания процессов, протекающих с участием ацетонитрила в межзвёздном пространстве, следует рассмотреть работы, посвящённые фотолизу и радиолизу ацетонитрила, как в газовой, так и в твёрдой фазах. Так, авторами работы [64] были изучены фотоиндуцированные превращения ацетонитрила в газовой фазе под действием излучения с длиной волны 184.9 нм. В результате идентифицированы следующие продукты фотолиза:  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Также были обнаружены следы  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ . В указанной работе предложена схема превращений, основанная на данных о кинетике образования продуктов. Согласно этой схеме в результате фотолиза происходит диссоциация ацетонитрила по двум каналам:  $\text{H}^\bullet + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet$  и  $\text{CH}_3^\bullet + \text{CN}^\bullet$ . Дальнейшие реакции этих интермедиатов приводят к образованию молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$  и  $\text{CH}_4$  вследствие отрыва атома от ацетонитрила. Также возможна рекомбинация радикалов в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  и реакции замещения:



Образование ряда интермедиатов зарегистрировано при фотолизе газовых смесей  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$  (1:200–1:400) [65, 66]. Исследуемые смеси подвергали действию ВУФ излучения, после чего продукты вымораживались на подложку при 10 К. В исследуемых образцах с помощью ИК спектроскопии зарегистрированы соединения  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{HCNCH}_2$  и  $\text{HCNC}$ , радикалы  $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$ , а также  $\text{CH}_4$ .

При действии ВУФ излучения с энергией 12.2–22 эВ на ацетонитрил в газовой фазе происходит фотоионизация  $\text{CH}_3\text{CN}$  с образованием катион-радикала  $\text{CH}_3\text{CN}^{\bullet+}$  [67]. При взаимодействии молекулы ацетонитрила с низкоэнергетическими электронами (0–10 эВ) в масс-спектрах наблюдаются полосы поглощения анионов  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ ,  $\text{CHCN}^-$ ,  $\text{CCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{CH}_3^-$  [68]. При взаимодействии с электронами с энергией меньше 5 эВ основным продуктом является  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ , а в случае электронов с энергией больше 6 эВ в масс-спектрах преобладает анион  $\text{CCN}^-$ . При использовании мягкого рентгеновского

излучения с энергией 401 эВ [68] происходит деструкция молекулы ацетонитрила. При этом в масс-спектрах наблюдаются полосы поглощения катионов  $H^+$ ,  $N^+$ ,  $CH_x^+$ ,  $C_2H_x^+$ ,  $CH_xCN^+$  ( $x = 0-3$ ),  $H_yCN^+$  ( $y = 0-2$ ) и  $CH_2CN^{2+}$ .

Состав продуктов фото- и радиационно-индуцированных превращений в твёрдой фазе несколько отличается от того, что наблюдается в газовой фазе. Более того, механизмы радиолиза и фотолиза  $CH_3CN$  различны. Основным радикальным продуктом при действии различных излучений на твёрдый ацетонитрил при 77 К является радикал  $CH_2CN$ , что подтверждается данными ЭПР спектроскопии [69–72]. При действии гамма-излучения в качестве первичных продуктов выступают катион-радикал и анион-радикал ацетонитрила [71].  $CH_3CN^{\cdot-}$  удалось идентифицировать в ЭПР спектре, однако  $CH_3CN^{\cdot+}$  не стабилизируется при 77 К и, вероятно, депротонируется на соседнюю молекулу, образуя радикал  $CH_2CN^{\cdot}$ . Фотоиндуцированные и термические реакции анион-радикала ацетонитрила приводят к образованию  $CH_3^{\cdot}$  и  $CN^{\cdot-}$ .

Фотолиз ацетонитрила в твердой фазе приводит к диссоциации, протекающей по двум каналам – на  $CH_3^{\cdot} + CN^{\cdot}$  и  $H^{\cdot} + CH_2CN^{\cdot}$ . В результате реакций атомов водорода с молекулой ацетонитрила образуется радикал  $CH_3CHN^{\cdot}$ , стабильный при 77 К [72].

Для получения информации о нерадикальных продуктах радиолиза и фотолиза ацетонитрила использовались методы ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Данные, полученные при сравнении радиолиза протонами с энергией 0.8 МэВ и фотолиза ВУФ излучением (121.6 нм) [73] в температурном диапазоне 18–25 К, демонстрируют, что состав продуктов в обоих случаях одинаковый: изомеры ацетонитрила  $CH_3NC$  и  $CH_2CNH$ , а также метан и цианистый водород. В результате экспериментов с дейтерированным ацетонитрилом и смесями  $CH_3CN/CD_3CN$  было показано, что частично дейтерированных продуктов не наблюдается, следовательно, изомеризация  $CH_3CN$  в изоацетонитрил и кетенимин происходит внутримолекулярно. Также важно отметить, что изомеризация в  $CH_2CNH$  преобладает при радиолизе, в то время как при фотолизе превалирует канал изомеризации в  $CH_3NC$ .

В более поздней работе [52] были дополнительно представлены данные о превращении ацетонитрила, содержащего изотоп  $^{13}C$ , а также приведены результаты хромато-масс-спектрометрических исследований. Помимо уже известных продуктов радиолиза [73], была обнаружена молекула с удлинённым углеродным скелетом – сукцинонитрил  $NCCH_2CH_2CN$ . Предложена следующая схема реакций:



Кроме того, авторы указанной работы [52] обсуждают возможность низкотемпературного синтеза молекул аминокислот во льдах, содержащих  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

При облучении льда ацетонитрила электронным пучком со средней энергией 2.3 кэВ с помощью метода масс-спектрометрии авторы работы [74] обнаружили несколько групп ионов, десорбирующихся с поверхности образца:  $\text{H}_{n=1-3}^+$ ,  $\text{CH}_{n=0-3}^+/\text{NH}_{n=0-1}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_{n=0-3}^+/\text{CH}_{n=0-3}\text{N}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_{n=0-6}\text{N}^+$ , а также кластеры  $(\text{CH}_3\text{CN})_{n=1-2}^+$  и  $(\text{CH}_3\text{CN})_{n=1-2}\text{H}^+$ .

В случае использования высокоэнергетического излучения [75] в смешанном льду  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2$  (1:100) наблюдаются те же продукты, что и в чистом льду ацетонитрила:  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{HCCCN}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NC}$  и  $\text{CH}_4$  образуются после облучения льдов при 18–25 К протонами с энергией 0.8 МэВ. В системе  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:10) в той же работе после облучения были идентифицированы  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{OCN}^-$ , в то время как образование изоацетонитрила в данной системе не наблюдалось.

Фотолиз и радиолиз смешанных льдов ацетонитрила также может приводить к синтезу более сложных азотсодержащих соединений. В результате ВУФ облучения с длиной волны  $\lambda > 120$  нм льдов состава  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3$  образуется аминокетонитрил. Как полагают авторы [75], синтез  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  происходит в результате реакции рекомбинации двух радикалов –  $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$  и  $\text{NH}_2^\bullet$ . К работам «синтетического» направления можно отнести исследования фотоиндуцированных реакций ацетонитрила с кислородсодержащими молекулами – в качестве источника кислорода в работе [76] использовали озон. Присоединение атомов кислорода, полученных в результате фотолиза излучением водородной лампы с длиной волны 160 нм, приводит к образованию гидроксиацетонитрила  $\text{HOCH}_2\text{CN}$  и N-оксида ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CNO}$ .

В более сложной системе  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCOOH}/\text{Ne}$  при облучении в процессе осаждения ВУФ излучением в инфракрасных спектрах образца обнаружены новые полосы, которые авторы работы [77] приписали молекуле кислоты  $\text{NCCH}_2\text{COOH}$ .

### 1.2.3 Пропионитрил ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ )

Пропиоловый нитрил ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ) также, вероятно, является важным участником химических процессов во внеземных объектах и в космическом пространстве. Впервые этот нитрил обнаружен в атмосфере Титана [78]. Авторы работы [79] предполагают, что пропионитрил также присутствует и в конденсированной фазе в межзвездной среде. Данное предположение основывается на сравнении спектров, полученных в результате измерений, проводимых ИК спектрометром и радиометром спутника Вояджер в северном лимбе (RTSAT3), и спектров кристаллического пропионитрила при различных температурах. Кроме того, концентрация некоторых нитрилов ( $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ) довольно высока в стратосфере Титана [80]. Однако число работ по фото- и радиационной химии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  во льдах крайне ограничено.

Экспериментальная величина адиабатической ЭИ пропиолового нитрила составляет 11.5 эВ [81]. При ионизации в газовой фазе образуется катион-радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}^{+\bullet}$ , который в дальнейшем может терять либо атом водорода с образованием иона  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$  (ЭП = 12.3 эВ), либо  $\text{HCN}$  с образованием катион-радикала  $\text{C}_2\text{H}_4^{+\bullet}$  (ЭП = 12.1 эВ).

При взаимодействии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  с низкоэнергетическими электронами (0–17 эВ) [82] возникают отрицательно заряженные фрагменты, такие как  $\text{CN}^-$ ,  $(\text{M}-\text{H})^-$  и  $(\text{M}-\text{H}_2)^-$ . Сродство к электрону у пропиолового нитрила отрицательное (–1.2 эВ). В согласии с этим при облучении  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  низкоэнергетическими электронами (0–15 эВ) в масс-спектрах анион-радикал  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}^{-\bullet}$  не обнаружен [83]. Этот вывод также подтверждается квантово-химическими расчётами. Продуктами взаимодействия пропионитрила с низкоэнергетическими электронами являются  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^-$ ,  $\text{C}_2\text{HN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{N}^-$  и  $\text{CN}^-$ .

Характеристики колебательных и вращательных спектров пропиолового нитрила в жидкой и газовой фазе исследованы достаточно подробно с использованием инфракрасной спектроскопии [84–86], спектроскопии КР [87, 88] и микроволновой спектроскопии [88–90], имеются также данные по ИК спектроскопии в твёрдой фазе [91]. Данные по электронным спектрам поглощения этой молекулы в ВУФ диапазоне были впервые получены Катлером [92] в области 100–180 нм. При использовании спектроскопии электронного удара авторы работы [93] обнаружили поглощение при 193.7 нм, обусловленное триплетным возбуждением, а также три серии ридберговских

переходов в области 91–208 нм. Также определена вертикальная ЭИ для р-орбитали CN, которая отвечает длине волны 102.5 нм ( $95468 \text{ см}^{-1}$  или 7.7 эВ) [94]. Позже в работе [95] обнаружены переходы в диапазоне 99–134 нм.

В результате радикал-радикальных реакций возможно образование аминокислот в межзвездной среде, и одним из прекурсоров аланина может служить радикал  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCN}$  [96]. Данный радикал был обнаружен в космическом пространстве [97], и в литературе [98] имеются некоторые предположения о механизме его образования. Так, в работе [99] авторы полагают, что радикал  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCN}$  может образовываться из аниона  $\text{CH}_3\text{CHCN}^-$  в результате одноэлектронного переноса. Более того, в данной работе также есть экспериментальные данные по образованию аниона  $\text{CH}_3\text{CHCN}^-$  в результате взаимодействия пропиолового нитрила с  $\text{HO}^-$  анионами.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCN}$ , образующийся по данному пути, является достаточно стабильным, то есть не перегруппировывается и не диссоциирует в микросекундном диапазоне.

Важную роль пропиолового нитрила в химической эволюции вещества в космическом пространстве подчеркивает ряд исследований. Хадсон и Мур [73] изучали фотохимию нескольких нитрилов, включая пропиоловый нитрил. Исследования проводились в твёрдой фазе льдов на основе  $\text{N}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Среди продуктов фотолиза  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  методом ИК спектроскопии обнаружены HCN,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$  и метилкетенимин  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNH}$ .

Для изучения влияния энергии излучения на продукты фотолиза пропиолового нитрила использован метод матричной изоляции в аргоне [99]. В качестве источников излучения служили водородная лампа ( $\lambda > 120 \text{ нм}$ ) и ртутная лампа ( $\lambda > 230 \text{ нм}$ ). Продуктами превращений фотолиза в первом случае являлись этилизоцианид  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ , метилкетенимин  $\text{CH}_3\text{CHCNH}$ , винилцианид  $\text{CH}_2\text{CHCN}$ , цианоацетилен  $\text{HC}_3\text{N}$  и комплексы  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HNC}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HNC}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HNCH}_2$ . Действие более длинноволнового излучения ( $\lambda > 230 \text{ нм}$ ) оказалось неэффективным.

ВУФ фотолиз льда пропиолового нитрила при 20 К [100] приводит к образованию  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , HCN,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNH}$ , которые были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Также фотолиз проводили при 70, 95 и 130 К – температурах, характерных для атмосферы Титана. Главным продуктом фотолиза при 20 К является  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ . При повышении температуры выходы изомеров пропиолового нитрила и акрилонитрила уменьшаются. Авторы объясняют это тем, что,

во-первых, при более высоких температурах образуется полимер, а во-вторых, увеличивается эффективность дегидрирования пропилового нитрила до  $\text{HC}_3\text{N}$ .

#### 1.2.4 Ненасыщенные нитрилы

Ненасыщенные нитрилы часто являются продуктами дегидрирования насыщенных нитрилов, таких как ацетонитрил, пропиоловый нитрил и нитрилы более сложной структуры. Самыми распространенными в межзвёздном пространстве являются акрилонитрил  $\text{CH}_2\text{CHCN}$  и цианоацетилен  $\text{HC}_3\text{N}$  [39]. Величины адиабатической ЭИ составляют 10.9 эВ для акрилонитрила и 11.9 эВ для цианоацетилена [101]. При ионизации акрилонитрила наблюдалось образование ионов  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z^+$  ( $x = 1-3$ ;  $y = 0, 1, 3$ ;  $z = 0, 1$ ),  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^{2+}$  и  $\text{C}_3\text{HN}^{2+}$  [101].

Фотохимические реакции акрилонитрила изучались в различных условиях [73, 102–106]. Исследование фотолиза акрилонитрила в газовой фазе при 213.9 нм показало возможность реализации двух каналов превращений [102]: с образованием  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCN}$  ( $\phi = 0.5$ ) и с образованием  $\text{HC}_3\text{N}/\text{H}_2$  ( $\phi = 0.31$ ). Эксперименты по фотолизу газовой смеси акрилонитрила с аргоном излучением с длиной волны 193 нм [103, 104] с последующей конденсацией продуктов позволили обнаружить комплекс  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$  и  $\text{HC}_3\text{N}$ . В результате фотолиза чистого льда акрилонитрила и акрилонитрила в азотной матрице в ИК спектрах зафиксированы цианоацетилен, изонитрил  $\text{CH}_2\text{CHNC}$ . Такие же результаты в этой работе [73] были получены и после радиолиза протонами 0.8 МэВ.

Данные, полученные с использованием времяразрешённой ИК эмиссионной спектроскопии [105], свидетельствуют о наличии ацетилена, цианида водорода и его изомера  $\text{HNC}$  после облучения акрилонитрила  $\text{ArF}$  лазером с энергией 193 нм в газовой фазе. Также в работе был использован изотополог  $\text{CD}_2\text{CDCN}$ , эксперименты с которым подтвердили результаты, полученные ранее.

Следует отметить, что фотолиз изолированного в твёрдой аргоновой матрице акрилонитрила приводит к образованию таких продуктов, как изоакрилонитрил ( $\text{CH}_2\text{CHNC}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HNC}$  [106]. Проведённые в той же работе исследования фотолиза цианоацетилена с помощью ИК спектроскопии позволили обнаружить  $\text{HC}_2\text{NC}$ ,  $\text{HNC}_3$  и  $\text{C}_3\text{N}^*$ . В работе [107] исследовался фотолиз ( $\lambda = 193$  нм) цианоацетилена, изолированного в твёрдой аргоновой матрице. Было показано, что при этом образуется тот же набор продуктов.

Первичными продуктами фотолиза цианоацетилена излучением с длиной волны 185 нм в газовой фазе являются радикалы  $C_2H^*$ ,  $CN^*$ ,  $C_3N^*$  и атом водорода [108, 109]. Дальнейшее облучение приводит к образованию циклических соединений и полимеров, содержащих CN группу – 1,3,5-трицианобензола, 1,2,4-трицианобензола и тетрацианоциклотетраена. После фотолиза цианоацетилена в твёрдой фазе при 77 К в ЯМР спектрах наблюдались только небольшие количества 1,3,5-трицианобензола и других цианобензолов. При этом утверждается, что в результате облучения при больших дозах, как в твёрдой, так и в газовой среде конечным продуктом будет полимер.

В заключение можно сказать, что фотохимические и радиационно-химические превращения различных нитрилов представляют большой интерес для астрохимии, так как они могут выступать прекурсорами для предбиологически важных молекул, таких как амины, амиды и аминокислоты. Однако литературные данные представлены, в основном, теоретическими работами или работами в молекулярных льдах, а информация о механизмах превращений нитрилов ограничена. В связи с этим особую значимость представляют экспериментальные исследования, позволяющие закрыть указанные пробелы.

### 1.3 Механизмы синтеза азотсодержащих молекул в космическом пространстве

Азот – один из важнейших элементов, необходимых для образования многих соединений, которые принято называть «предбиологическими». Среди многочисленных азотсодержащих молекул, обнаруженных в космическом пространстве [110, 111], особый интерес представляют те, которые участвуют в образовании аминокислот или других «молекул жизни». К ним относятся цианистый водород HCN, изоциановая кислота HNCO, формамид  $NH_2CHO$ , метиламин  $CH_3NH_2$ , метилизоцианат  $CH_3NCO$ , аминоацетонитрил  $NH_2CH_2CN$ , пропиоловый нитрил  $CH_3CH_2CN$ , акрилонитрил  $CH_2=CHCN$ , цианоацетилен  $HCCCN$ , ацетамид  $CH_3CONH_2$ , N-метилформамид  $CH_3NHCHO$ , мочевины  $(NH_2)_2CO$ , гидроксиацетонитрил  $HOCH_2CN$  и пропаргилимин  $HCCCHNH$  [112–115].

Образование сложных азотсодержащих молекул в космическом пространстве может быть обусловлено реакциями, протекающими под действием излучений различных энергий. Источниками азота для таких соединений выступают разные

молекулы, самые распространенные из них – это  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $HNCO$ ,  $HC_3N$  и  $NO$  [39]. В данном разделе будут рассмотрены имеющиеся в литературе данные, посвященные исследованиям радиационно-индуцированных превращений указанных соединений, прежде всего, в контексте модельной «синтетической» астрохимии.

### 1.3.1 Образование нитрилов

Нитрилы и их производные являются важными участниками предбиологической эволюции – в астрохимической среде они могут быть источниками аминов, амидов и аминокислот. Однако механизм синтеза небольших нитрилов в космическом пространстве на данный момент изучен недостаточно. В работе [116] предлагают следующий путь образования ацетонитрила в газовой фазе:



В твёрдой фазе образование ацетонитрила возможно через последовательное гидрирование  $C_2N^*$  или рекомбинацию радикалов  $CH_3^*$  и  $CN^*$  [117]:



Авторы [117] предлагают подобный механизм синтеза и для более сложных нитрилов:



### 1.3.2 Образование аминов

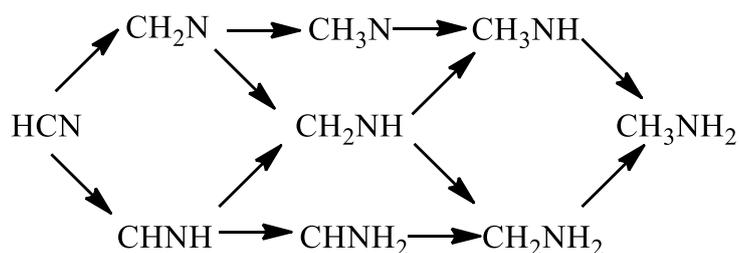
Связь  $-CH-NH_2$  представляет собой очень важный фрагмент для синтеза всех аминокислот. Самые простые амины – метиламин и этиламин – выступают прекурсорами многих аминокислот, которые потенциально могут образоваться в космическом пространстве.

В работе [118] показано, что в результате облучения смешанного льда  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  пучком электронов с энергией 5 кэВ при 10 К образуется метиламин. Продукты в этой системе регистрировали с помощью методов ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Реакции в смешанных льдах аммиака и алканов под действием излучения ведут к образованию различных аминов. Общую схему подобных превращений можно представить следующим образом:



Другим возможным путём образования метиламина является гидрирование цианида водорода [119]. Экспериментально такой механизм образования  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  был подтверждён в работе [120], в которой исследовали действие пучка атомов водорода на осаждённый на подложку при 15 К цианид водорода и метилимин с помощью ИК спектроскопии. В результате была предложена следующая схема превращений:



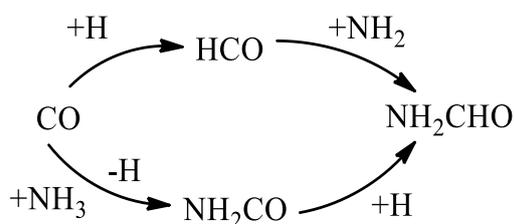
Более сложные амины могут образовываться в процессе гидрирования различных нитрилов. Так, в работе [121] путём соосаждения при 10 К ацетонитрила и атомов водорода были получены  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{HCN}$ .

### 1.3.3 Образование амидов

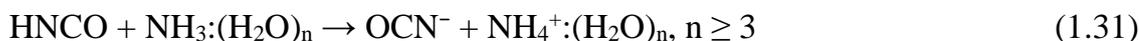
Амиды являются важными предбиологическими молекулами, простейшие молекулы этого класса надёжно обнаружены в межзвёздной среде. Наиболее распространёнными являются изоциановая кислота  $\text{HNCO}$  и формамид  $\text{NH}_2\text{CHO}$ , обнаруженные в различных астрофизических объектах [122–125]. В форме аниона  $\text{OCN}^-$  изоциановая кислота была обнаружена в межзвёздных льдах в содержании в 2 % по отношению к воде [126, 127]. Формамид также присутствует в космических льдах, так, в работе [126] сообщалось о его наблюдении в туманности NGC 7538 IRS9 в созвездии Цефей. В связи с этими наблюдениями было выполнено достаточно большое количество

модельных исследований для выяснения возможных путей образования HNCO и NH<sub>2</sub>CHO.

Один из возможных путей синтеза простейших амидов связан с эволюцией льдов, содержащих воду и цианистый водород. В работе [128] в результате фотолиза в диапазоне длин волн 100–180 нм и облучения протонами с энергией 0.8 МэВ смеси HCN/H<sub>2</sub>O наблюдалось образование HNCO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OCN<sup>-</sup> и NH<sub>2</sub>CHO. В качестве альтернативных прекурсоров для NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OCN<sup>-</sup> и NH<sub>2</sub>CHO рассматривались смешанные льды аммиака с CO и HNCO. В работе [129] было показано, что в соосаждённых льдах NH<sub>3</sub>/CO с соотношением компонентов 11:2, 5:2, 2:5, 1:10 и 1:20 при облучении электронами с энергией 5 кэВ при 10 К в ИК спектрах наблюдается образование NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OCN<sup>-</sup> и NH<sub>2</sub>CHO. Предложена следующая вероятная схема процессов в указанной системе:



В работе [130] для получения NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OCN<sup>-</sup> использовали смешанные льды HNCO/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1:10:100), полученные осаждением газовой смеси при 10 К. В зарегистрированных ИК спектрах этой системы наблюдали полосу поглощения иона OCN<sup>-</sup> при 2167 см<sup>-1</sup> и полосу поглощения при 1495 см<sup>-1</sup>, относящуюся к иону NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Реакция образования цианата аммония происходит самопроизвольно:



В работе [131] в качестве прекурсора формамида использовали оксид азота NO<sup>•</sup>. В экспериментах соосаждали смеси NO<sup>•</sup>/CO, NO<sup>•</sup>/CH<sub>2</sub>O или NO<sup>•</sup>/CH<sub>3</sub>OH с атомами водорода в соотношении 1:12 при 13 К. Продукты, полученные при фотолизе УФ излучением (λ = 121 и 160 нм) – HNCO, OCN<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub>CHO и NH<sub>2</sub>OH, – регистрировали с помощью ИК спектроскопии. Показано, что в указанных системах происходят следующие превращения:





Более сложные молекулы – ацетамид  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и метилизоцианат  $\text{CH}_3\text{NCO}$  – были обнаружены в ряде астрофизических объектов, например, в Sgr B2 и Orion KL [132–134], в 67P/Чурюмова — Герасименко [125], а также вблизи протозвезды IRAS 16293-2422 [136, 137]. Гидрирование  $\text{CH}_3\text{NCO}$  может привести к образованию молекулы N-метилформамида  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$ , которая была обнаружена в Sgr B2 [113]. В этот ряд можно поставить также и мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , следы которой тоже обнаружены в Sgr B2 [138].

Вопрос о возможных путях радиационно-индуцированного синтеза амидов в космическом пространстве рассматривался в ряде работ [113, 139, 140], однако данных по экспериментально подтверждённым механизмам в литературе практически нет. Некоторые предположения о пути образования мочевины высказываются в работе [139]: по мнению авторов, это происходит в результате радикальной реакции  $\text{NH}_2^{\bullet}$  и  $\text{NH}_2\text{CO}^{\bullet}$ . На основании квантово-химических расчётов были предложены два возможных канала синтеза ацетамида: в результате реакции радикала  $\text{CH}_3^{\bullet}$  и  $\text{HNCO}$  с последующим гидрированием [140] или в результате присоединения водорода  $\text{H}_2$  к формамиду с последующим присоединением радикала  $\text{CH}_3^{\bullet}$  [113].

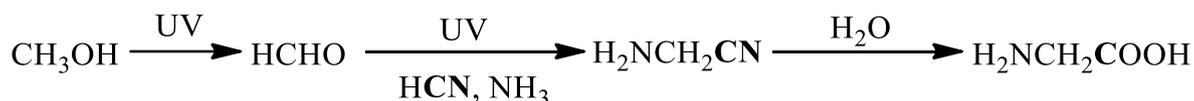
Образование N-метилформамида зафиксировано во льдах  $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{CO}$  [141], в качестве возможных прекурсоров авторы указанной работы рассматривают радикалы  $\text{CH}_3\text{NH}^{\bullet}$  и  $\text{CHO}^{\bullet}$ . Однако теоретические исследования показали, что основным каналом синтеза  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$  является гидрирование  $\text{CH}_3\text{NCO}$  [113]. В работе [142] было показано, что метилизоцианат образуется вследствие взаимодействия метильного радикала и радикала  $\text{NCO}$ . Авторы цитируемой работы полагают, что данный процесс, вероятно, аналогичным образом происходит на твердых частицах в межзвездном пространстве.

ВУФ фотолиз смешанных льдов  $\text{CH}_4/\text{HNCO}$  даёт достаточно широкий набор продуктов [143]. В этой системе с помощью ИК спектроскопии и масс-спектрометрии были обнаружены  $\text{NH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCO}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Образующийся в результате гидрирования  $\text{HNCO}$  промежуточный радикал  $\text{NH}_2\text{CO}^{\bullet}$ , вероятно, является

важным интермедиатом в реакциях образования амидов, в частности  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ .

#### 1.3.4 Астрохимический синтез аминокислот

Вопрос о происхождении аминокислот в межзвёздном пространстве находится в фокусе модельных лабораторных исследований предбиологической эволюции на протяжении нескольких десятилетий. В литературе описываются два возможных механизма синтеза аминокислот в астрохимических льдах – реакция Штреккера и радикал-радикальный механизм. Работа [144] является иллюстрацией синтеза глицина по механизму Штреккера. Под действием УФ излучения в смешанном льде  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCN}/\text{NH}_3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  превращается в  $\text{HCHO}$ . Далее  $\text{HCHO}$  реагирует с  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ , образуя глицин. В этой системе аммиак является источником азота в  $\text{NH}_2$ -группе,  $\text{HCN}$  – углерода в  $\text{COOH}$ -группе,  $\text{CH}_3\text{OH}$  – углерода в  $\text{CH}_2$ -группе:



Для радикал-радикального механизма ситуация иная [145] – происходит дегидрирование  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и гидрирование  $\text{HCN}$ . В таком случае цианид водорода выступает источником углерода в  $\text{CH}_2$ -группе и азота в  $\text{NH}_2$ -группе, а метанол является источником углерода в карбоксильной группе:



Однако результаты работы [146] не объясняются ни одним из этих механизмов. В данной работе изучали фотоиндуцированные ( $\lambda = 160$  нм) превращения в смешанном льду  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCN}/\text{NH}_3$  (20:2:1:1) при 20 К. Основные продукты – аланин, глицин, серин – регистрировали при помощи ВЭЖХ после расплавления образца. Результаты экспериментов с изотопным замещением позволяют сделать вывод, что  $\text{HCN}$  является источником азота в  $\text{NH}_2$ -группе и углерода в  $\text{COOH}$ - и  $\text{CH}_2$ -группе для всех трех аминокислот.

Нитрилы, содержащиеся в космических льдах, также могут выступать прекурсорами для аминокислот. Так, например, согласно работе [52] облучение протонами с энергией 0.8 МэВ льдов, в составе которых присутствует ацетонитрил и

вода, выход аминокислот сопоставим с результатами, описанными выше [146, 147]. Данные ВЭЖХ свидетельствуют о наличии глицина, аланина, глутаминовой и аспарагиновой кислот. Таким образом, в качестве прекурсоров аминокислот могут выступать различные молекулы, однако механизм образования этих соединений не обсуждается.

Более сложные аминокислоты, содержащие ароматические кольца, могут образовываться под действием излучения во льдах, в составе которых присутствуют полициклические ароматические углеводороды. Например, в работе [148] исследовали фотоиндуцированные ( $\lambda = 62\text{--}131$  нм) превращения нафталина  $C_{10}H_8$  в смешанном льду  $H_2O/NH_3$  при 15 К. Результаты ВЭЖХ показали, что в системе  $C_{10}H_8/H_2O/NH_3$  (1:1:1) после фотолиза образуются 13 протеиногенных аминокислот: аспарагиновая и глутаминовая кислоты, серин, гестидин, глицин, треонин, аргинин, аланин, тирозин, валин, фенилаланин, изолейцин и лейцин.

### *1.3.5 Образование азотистых органических оснований*

Азотистые основания, например, аденин, гуанин, цитозин, тимин, играют ключевую роль в биологии – они являются основными компонентами, используемыми для записи генетической информации. Информация о механизмах их образования критически важна для понимания процесса происхождения жизни на Земле. В связи с этим азотистые основания являются объектом пристального изучения в лабораторных экспериментах по моделированию предбиологической эволюции в земных условиях [149, 150]. Более того, в литературе также есть свидетельства возможности образования таких соединений в космической среде – азотистые основания были обнаружены в углеродистых метеоритах [151, 152]. Однако несмотря на то, что фото- и радиационно-индуцированный синтез сложных органических молекул при низких температурах, таких как аминокислоты и углеводы, был подтверждён как экспериментально, так и теоретически в большом количестве работ, аналогичные исследования по азотистым основаниям крайне ограничены. Более того, в доступной литературе не удалось обнаружить работ по экспериментальному подтверждению возможных механизмов образования азотистых оснований.

В ряде работ сообщалось о синтезе оснований из формамида [153], цианида аммония [150] и мочевины [154], однако такой синтез проводили при относительно

высоких температурах (около или выше 300 К). Также имеются данные о возможной роли пурина и пиримидина в качестве прекурсоров азотистых оснований [155, 156] во льдах сложного состава вследствие фотоллиза, однако возможный механизм синтеза таких структур (тимина и цитозина) остается предметом дискуссии.

Недавние исследования [157] показывают возможность образования азотистых оснований в смешанных льдах небольших молекул, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Использование масс-спектрометрии позволило обнаружить, что при облучении УФ фотонами при 10 К во льдах состава  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 5:2:2:2$ , в принципе, образуются все важные для образования ДНК/РНК (дезоксирибонуклеиновая и рибонуклеиновая кислоты) азотистые основания за исключением гуанина. Также в масс-спектрах были обнаружены гетероциклы различного состава. В цитируемой работе приведены выходы образования наблюдаемых продуктов.

Теоретические исследования предлагают несколько путей синтеза азотистых оснований. Например, в работах [158, 159] был предложен путь через реакцию цианида водорода с водой, для тимина – через реакцию изоциановой кислоты ( $\text{HNCO}$ ) с пропаналем ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$ ). Исходные молекулы-реагенты для этих реакций были обнаружены в космическом пространстве [160, 161]. Тем не менее, до сих пор не существует общепринятой концепции о путях синтеза азотистых оснований в межзвездной среде, что объясняется отсутствием достаточной базы экспериментальных данных, подтверждающих какой-либо из путей.

#### 1.4 Заключение по обзору литературы

В целом, анализ доступной литературы показывает, что простые азотсодержащие соединения (амины, амиды, нитрилы, изонитрилы, имины и др.), вероятно, играют важную роль в предбиологической эволюции в межзвёздном пространстве, поскольку они могут иметь очень высокое значение в построении «азотной части» молекул аминокислот и азотистых оснований. Среди указанных соединений простые нитрилы занимают особое место, поскольку они в определённой степени являются «промежуточным звеном» между простыми неорганическими молекулами и сложными органическими соединениями. Необходимо отметить, что синтез биологически важных молекул в межзвёздной среде, вероятнее всего, происходит в космических льдах под действием высокоэнергетического излучения. Космические льды предоставляют

необходимый «строительный материал» для синтеза биомолекул, а также могут в определённой мере «защищать» сложные органические молекулы от радиолитического разложения, в связи с чем их часто называют «колыбелью» сложных органических молекул.

Имеющиеся в литературе данные демонстрируют образование различных азотсодержащих соединений в модельных исследованиях молекулярных льдов с составом, близким к реальным космическим льдам. Однако предложенные схемы синтеза этих соединений, как правило, основаны на реакциях атомов водорода и рекомбинации радикалов, а детальный механизм синтеза аминов, амидов, нитрилов и более сложных азотсодержащих соединений в межзвёздных льдах при фотолизе или радиоллизе до сих пор неизвестен. В частности, это связано с отсутствием прямой информации о структуре и свойствах высокорекреационноспособных интермедиатов, которые, как правило, не стабилизируются в молекулярных льдах. Такая информация может быть получена с использованием метода матричной изоляции, который до сих пор использовался в этой области преимущественно для решения вспомогательных спектроскопических задач. Между тем, при надлежащей организации эксперимента этот метод даёт уникальные возможности для непосредственного исследования механизмов радиационно-химических превращений, значимых для астрохимии, в том числе для установления механизмов холодного синтеза и последовательной эволюции молекул нитрилов. Впервые исследования радиационно-индуцированных превращений ацетонитрила в матрицах твёрдых благородных газов были предприняты в работах [57, 172], выполненных в лаборатории химии высоких энергий химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при участии автора данной работы. Эти исследования ограничивались сравнительно небольшими степенями конверсии и заложили лишь первые шаги в данном направлении. Что касается синтеза, до момента постановки настоящей работы в литературе не было прямых данных о возможности образования нитрилов из изолированных комплексов простых молекул, которые достаточно распространены в космическом пространстве.

В связи с этим в данной работе была впервые поставлена цель установления возможных механизмов радиационно-индуцированного синтеза и радиационно-химических превращений простых нитрилов в условиях матричной изоляции в широком

диапазоне степеней конверсии исходных соединений. Для достижения этой цели были выделены следующие основные задачи:

1. Определить состав и спектроскопические свойства интермедиатов и продуктов радиационно-химических превращений изолированных молекул ацетонитрила и пропиолового нитрила в широком диапазоне поглощённых доз, а также исследовать влияние матрицы на эффективность и направление изучаемых радиационно-индуцированных превращений.

2. Получить информацию о колебательных спектрах комплексов  $C_2H_2 \cdots NH_3$ ,  $C_2H_2 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6 \cdots HCN$ ,  $CH_4 \cdots HCN$  и  $CH_3CN \cdots H_2O$  и продуктов их радиационно-химических превращений в условиях матричной изоляции.

3. На основе полученных данных проанализировать возможные механизмы радиационно-индуцированного синтеза и деградации простых нитрилов в астрохимических средах.

## 2 Методика эксперимента и квантово-химических расчётов

Экспериментальная методика, использованная в этой работе, предусматривает несколько основных этапов: приготовление газовых смесей необходимой концентрации; получение твердого образца путем осаждения газовой смеси на холодную подложку криостата; облучение рентгеновским излучением; фотолиз в видимом и ближнем УФ диапазоне (в некоторых случаях); регистрация ИК спектров.

### 2.1 Используемые вещества

В работе в качестве матриц использовались коммерческие высокочистые инертные газы – неон, аргон, криптон, ксенон. В качестве исследуемых веществ использовались коммерческие  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{NH}_3$  (характеристики указаны в табл. 2.1). Цианистый водород и частично дейтерированный цианистый водород были синтезированы из  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 30 % водного раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (либо раствора  $\text{D}_2\text{SO}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$  99.99 %). Прибор для синтеза изображен на рисунке 2.1.

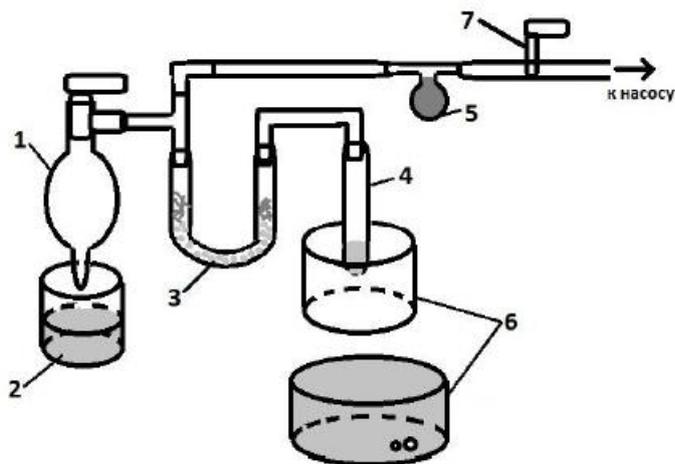


Рисунок 2.1 – Схема прибора для синтеза HCN (DCN). 1 – ампула-приемник; 2 – жидкий азот; 3 – трубка с осушителем ( $\text{CaCl}_2$ ); 4 – реакционная смесь; 5 – буферный объем; 6 – водяная баня; 7 – кран на коммуникации к вакуумному посту.

Поскольку для приготовления смеси требуется HCN (DCN) без примесей воздуха и водяных паров, установка для синтеза и ампула-приемник предварительно вакуумировались, синтезированный газ проходил через осушитель и отбирался в ампулу при замораживании жидким азотом. Затем несколько раз повторялась стандартная процедура замораживания-вакуумирования-размораживания для очистки целевого вещества от примесей воздуха. Чистота полученного HCN (DCN) проверялась по

ИК спектрам образцов в низкотемпературных матрицах благородных газов. H<sub>2</sub>O очищали на установке Milli-Q.

Таблица 2.1 – Используемые в настоящей работе вещества.

Вещество	Источник (чистота)
Ne	Акелла-Н (99.996 %)
Ar	Voessen (99.9995 %)
Kr	Акелла-Н (99.99 %)
Xe	Medxenon (99.9994 %)
CH <sub>3</sub> CN	РЕАХИМ (99.7 %)
CD <sub>3</sub> CN	Carloth (99.5 %)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	ACROS (99 %)
CH <sub>4</sub>	АО «МГПЗ» (99.9 %)
<sup>12</sup> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SIAD (99.6 %)
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Aldrich (99.6%, 99% <sup>13</sup> C)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SIAD (99.9 %)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Aldrich (99 %)
NH <sub>3</sub>	Germes Gaz (99.96 %)
H <sub>2</sub> O	Деионизованная (удельное сопротивление > 15 МОм·см)
D <sub>2</sub> O	Aldrich (99.99 %, 99.9% D) (99.99 %)
CO	АО «МГПЗ» (> 98 %)

## 2.2 Используемое оборудование

### 2.2.1 Приготовление газовых смесей

Приготовление газовых смесей<sup>1</sup> для экспериментов по матричной изоляции проводилось на вакуумной установке, основным элементом которой изображен на рисунке 2.2. Установка оборудована пластинчато-роторным форвакуумным насосом центробежного типа, работающим совместно с диффузионным масляным насосом.

Мольное соотношение компонентов смеси ( $n_1/n_2$ ) определяли в приближении идеального газа:  $n_1/n_2 = p_1V_1/p_2V_2$ , где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы, заполняемые газами, а  $p_1$  и  $p_2$  – давления каждого газа. Установку предварительно вакуумировали до остаточного давления 0.1 Па, затем наполняли исследуемым газом (паром) малую калибровочную емкость до необходимого давления и вымораживали в ампулу-приемник. Аналогично наполняли матричным газом большую калибровочную ёмкость, а затем также вымораживали газ в ампулу-приёмник.

<sup>1</sup> Смесей были приготовлены вед. инж. И.В. Тюльпиной.

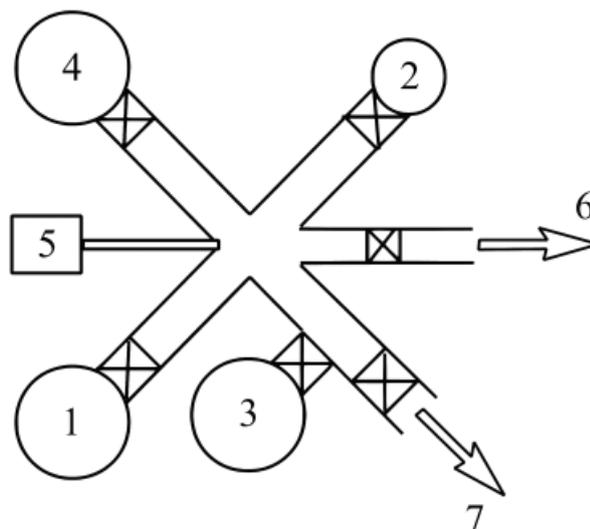


Рисунок 2.2 – Схема вакуумной установки, использовавшейся для приготовления газовых смесей состава исследуемое вещество/матричный газ. 1 – ампула с исследуемым веществом; 2 – малая емкость с калиброванным объемом; 3 – большая емкость с калиброванным объемом; 4 – ампула для готовой газовой смеси; 5 – манометр; 6 – подключение вакуумного поста; 7 – подключение баллона с матричным газом (Ne, Ar, Kr, Xe).

### 2.2.2 Криостат

Все ИК спектроскопические исследования в настоящей работе проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла оригинальной конструкции, который спроектирован и собран на базе японского рефрижиратора Sumimoto Heavy Ind. RDK-1-1E в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова<sup>2</sup>. Принципиальная схема прибора представлена на рисунке 2.3. Охлаждение криостата происходит в результате расширения нагнетаемого компрессором гелия: на первой ступени происходит охлаждение до 44 К, на второй подложка из KBr охлаждается до 6 К. Давление внутри криостата не должно превышать  $10^{-4}$  мм. рт. ст. для обеспечения хороших оптических и холодových характеристик. Для этого применяется вакуумная установка, оборудованная мембранным безмаслянным насосом и турбомолекулярным насосом, обеспечивающих остаточное давление в коммуникациях  $10^{-6}$  мм. рт. ст. Эта установка также применялась для осаждения газовых смесей на холодную подложку криостата.

<sup>2</sup> Первоначальная версия криостата и установки для осаждения были разработаны д.х.н. Ф. Ф. Суховым; модификация комплекса была проведена к.х.н. Д.А. Тюриным.

Температура в криостате измерялась при помощи терморезистивного датчика *Cernox*. Регулировка температура осуществлялась двумя нагревателями, управляемыми цифровым контроллером Lakeshore 325. Точность поддержания заданной температуры – 0.5 К.

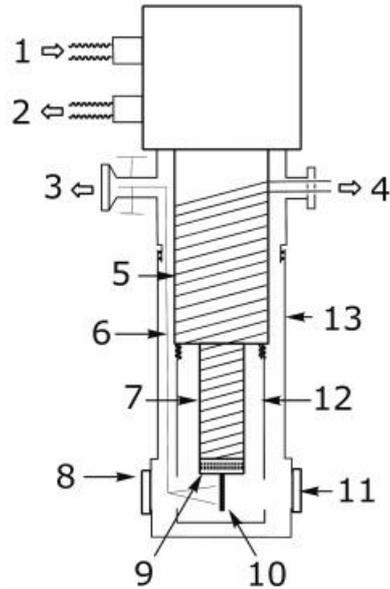


Рисунок 2.3 – Схема гелиевого криостата замкнутого цикла для проведения ИК спектроскопических исследований. 1 и 2 — вход и выход компрессора со сжатым гелием; 3 — подключение вакуумной линии и установки осаждения; 4 — подключение термоконтроллера; 5 — первая ступень охлаждения (300–44 К); 6 — капилляр для осаждения образца; 7 — вторая ступень охлаждения (44–6 К); 8 — оптическое окно из КРС-5; 9 — нагреватель 2; 10 — подложка из КВг для осаждения образца, держатель, терморезистивный датчик *Cernox*, нагреватель 1; 11 — направление луча ИК спектрометра; 12 — защитный экран от теплового излучения; 13 — вращающийся вакуумный кожух.

Давление в криостате измеряли с помощью датчика ПМТ-4М с вакуумметром МЕРАДАТ, для вакуумной установки использовали широкодиапазонный вакуумметр Thyracont VSM 77DL. Поворотная «голова» криостата оснащена окошками из КРС-5 (TiBr/Ti), окошком из алюминиевой фольги толщиной 45 мкм для облучения рентгеновским излучением, а также кварцевыми окошками для фотолиза видимым и ближним УФ излучением.

### 2.2.3 Осаждение образца и определение толщины слоя

Приготовленные газовые смеси медленно осаждали на охлажденную подложку криостата, принципиальная схема узла осаждения вакуумной установки приведена на рисунке 2.4. В экспериментах использовались смеси  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ng}$  (1:1000),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{Ng}$  (1:1000),  $\text{C}_2\text{H}_n/\text{HCN}/\text{Ng}$  ( $n = 2, 4, 6, 1:1:1000$ ),  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{DCN}/\text{Ar}$  (1:1:1000),  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (2:1:1000),  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$  (1:3:1000),  $\text{CH}_3\text{CN}(\text{CD}_3\text{CN})/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$  (1:2:1000), где Ng – Ne, Ar, Kr или Xe. Температура подложки подбиралась непосредственно для каждого матричного газа для обеспечения лучшего качества образца с хорошими оптическими характеристиками и однородным распределением молекул внутри матрицы. Используемые температуры составили 7 К для неона, 18 К для аргона, 21 К для криптона и 30 К для ксенона. Стандартное время осаждения газовой смеси – 1–1.5 часа.

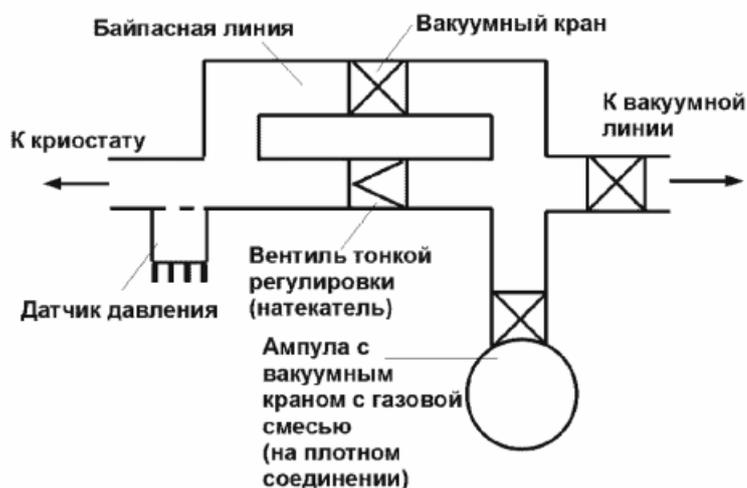


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема узла осаждения вакуумной установки.

Величина газового потока при осаждении регулировалась с помощью датчика потока Alicat M-Series или натекателя игольчатого типа. Толщину образца в криостате определяли по интерференционной картине (рисунок 2.5) по формуле:

$$d = \frac{5000}{(n \times \Delta v)}, \quad (2.1)$$

где  $d$  – толщина слоя в мкм,  $n$  – показатель преломления матрицы (1.2 для неона, 1.3 для аргона, 1.4 для криптона, 1.5 для ксенона),  $\Delta v$  – разность между двумя максимумами интерференционной картины,  $\text{см}^{-1}$ . Типичная толщина образца составляла 70–100 мкм.

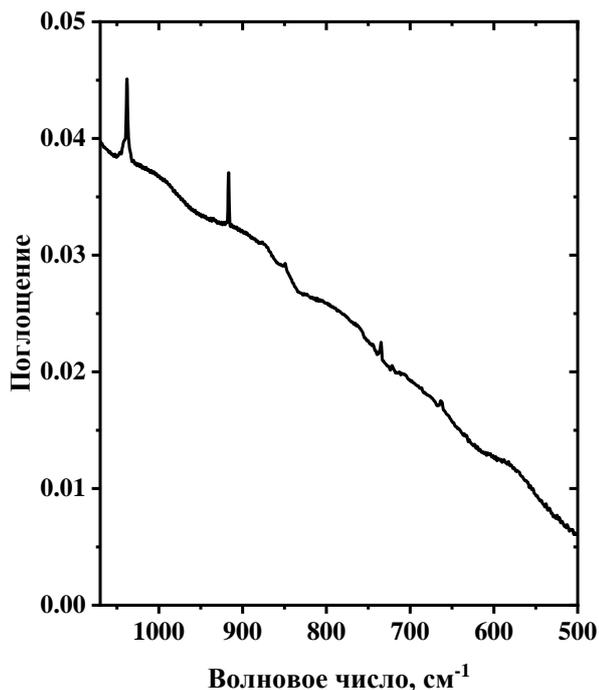


Рисунок 2.5 – Интерференционная картина, наблюдаемая в ИК спектре осаждённого образца  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$ .

#### 2.2.4 Радиоллиз и фотоллиз матриц

По завершении осаждения образец охлаждали до минимальной температуры (5–7 К в зависимости от особенностей сборки криостата). Далее образец подвергали действию облучения рентгеновским излучением с использованием рентгеновской трубки 5-БХВ6-W (полувыпрямленное напряжение с пиковой интенсивностью 45 кВ, анодный ток 80 мА). Оценка мощности дозы осуществлялась с использованием ферросульфатного дозиметра (дозиметр Фрикке), пересчет результатов для различных матричных пленок проводился на основании калибровки с использованием расчетов методом Монте-Карло. Подробное обсуждение данного вопроса, а также усредненные значения поглощенной дозы, использованные для получения количественных характеристик радиационно-химических процессов, приводятся в работе [162]. Отметим, что существенная разница массовых коэффициентов поглощения для Ne, Ar, Kr и Xe обуславливает максимальное значение поглощенной дозы в криптоне и минимальное – в неоне. Также на мощность поглощенной дозы значимо влияет толщина слоя и неоднородность распределения дозы в матрицах криптона и ксенона. Усредненные мощности поглощенной дозы, использованные в настоящей работе,

составили  $15.4 \text{ Гр с}^{-1}$  для неона,  $38.6 \text{ Гр с}^{-1}$  для аргона,  $72.9 \text{ Гр с}^{-1}$  для криптона и  $55.0 \text{ Гр с}^{-1}$  для ксенона.

Фотолиз выполнялся в видимой области при помощи узкополосного светодиодного источника Arlight с длиной волны излучения  $445 \pm 5 \text{ нм}$ , а также в ближней УФ области с использованием ртутной лампы ДКБу-5 (облучатель ОУФ-06 «Солнышко»).

### *2.2.5 Регистрация ИК спектров*

Для регистрации ИК спектров использовали Фурье-ИК спектрометр Bruker Tensor II, снабженный полупроводниковым детектором МСТ, который охлаждался жидким азотом во время эксперимента. Спектры записывали в диапазоне  $4500\text{--}420 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ ; усреднение проводили по 500 сканированиям. Управление спектрометром осуществляли с использованием персонального компьютера с установленным программным обеспечением OPUS. Регистрация спектров проводилась при минимальной температуре.

Для определения количественных характеристик радиационно-химических превращений в данной работе использовали интегральные интенсивности полос поглощения исследуемых интермедиатов. Погрешность интегрирования была не более 3 %.

## **2.3 Квантово-химические расчёты**

Квантово-химические расчёты выполнены к.х.н. И.С. Сосулиным и аспирантом П.В. Засимовым в программном пакете PRIRODA [163]. Для расчётов использованы теоретические методы CCSD(T) [164] и MP2 [165]; в последнем случае для оптимизации потребления памяти и времени расчёта применялось приближение разложения единицы (RI, resolution of identity). Для систем с открытыми оболочками применялись неограниченные варианты соответствующих методов.

Для проведения расчётов использовался разработанный к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым оригинальный набор валентных корреляционно-согласованных базисов, дополненных диффузными функциями: Lna\_3 ( $n = 2, 3, \text{ и } 4$ ) [166]. Точность решения самосогласованной электронной задачи составляла  $10^{-8} \text{ а.е.}$ , а геометрии оптимизировались до нормы градиента  $10^{-6} \text{ а.е.}$  На оптимизированных геометриях решалась колебательная задача в гармоническом приближении с определением частот

колебаний, интенсивностей колебательных переходов и ZPVE. Тип точки на ППЭ для оптимизированной геометрии подтверждался частотным анализом. В том же программном пакете выполнялся Бейдеровский анализ [167].

Качественные выводы об отнесении наблюдаемого комплекса основывались на сравнении значений расчётного и экспериментального «комплексно-индуцированного сдвига», т.е. смещения частот молекулярных колебаний, вызванного образованием комплекса.

### 3 Радиационно-химические превращения ацетонитрила и пропиолового нитрила

Как уже отмечалось в обзоре литературы, ацетонитрил и пропиоловый нитрил могут являться важными промежуточными соединениями на пути фото- и радиационно-индуцированной эволюции простых молекул межзвёздного вещества в более сложные органические молекулы, в частности, вероятно, в аминокислоты, что обуславливает интерес к установлению детального механизма их стадийных радиационно-химических превращений. Специальный интерес представляет также исследование радиационно-химических превращений комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  в условиях матричной изоляции, поскольку эти данные могут пролить свет на образование более сложных азотсодержащих молекул в межзвёздных льдах [52, 62]. В данной главе представлены результаты исследования радиационно-химических превращений  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  в широком диапазоне поглощённых доз, а также межмолекулярного комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  в матрицах твёрдых благородных газов [168–171].<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> 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: Volosatova A.D., Kameneva S.V., Feldman V.I. Formation and interconversion of CCN and CNC radicals resulting from the radiation-induced decomposition of acetonitrile in solid noble gas matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Т. 21. – №. 24. – С. 13014–13021 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 60 %); Volosatova A.D., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  molecules in noble gases matrices // 14<sup>th</sup> Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Программа и тезисы докладов – Шиофок, Венгрия. 2019. С. P1 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 90 %); Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I.  $\text{CH}_3\text{CN}$  complexes with water and carbon dioxide and their radiation-induced transformations in low-temperature matrices // *The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry*. Программа и сборник тезисов (под ред. Комитета фонда Миллера) – Франция. 2022. С. 45 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 50 %); Drabkin V.D., Volosatova A.D., Feldman V.I.  $\text{CH}_3\text{CN}$  complex with water as a precursor for radiation induced synthesis of acetamide in low-temperature matrix // *Conference on Chemistry and Physics at Low Temperatures (CPLT 2022)*. Сборник тезисов – Вишеград, Венгрия. 2022. С. 122. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 50 %).

### 3.1 Радиационная химия $\text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{CD}_3\text{CN}$ в широком диапазоне поглощённых доз

#### 3.1.1 Состав продуктов радиолиза

В результате осаждения газовых смесей  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ng}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ng}$  (1:1000,  $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) в ИК спектрах полученных твёрдых образцов наблюдались интенсивные полосы поглощения изолированных молекул ацетонитрила и дейтерированного ацетонитрила, соответственно (табл. 3.1). Спектроскопические характеристики  $\text{CH}_3\text{CN}$  в матрицах были рассмотрены ранее [172]. Соотнесение проводилось на основании приведенных для аргона литературных данных с учетом матричных сдвигов [173].

Результаты исследований, проведенных ранее, показали, что разложение молекул ацетонитрила под действием рентгеновского облучения, использованного в данной работе, в матрицах криптона и ксенона протекает быстрее, чем в аргоне и неоне, что связано с большей мощностью поглощенной дозы в матрицах тяжелых атомов [172]. Максимальные степени конверсии  $\text{CH}_3\text{CN}$ , полученные в настоящей работе, составили 48, 92, 88 и 80 % для  $\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$  и  $\text{Xe}$ , соответственно. Эксперименты с дейтерированным ацетонитрилом продемонстрировали незначительный изотопный эффект на радиационно-индуцированное расходование исходных молекул  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Небольшое уменьшение скоростей расходования дейтерированных молекул также известно, например, для изотопно-замещённого ацетилен [174]. Типичные спектры продуктов радиолиза  $\text{CH}_3\text{CN}$  представлены на рисунке 3.1 (для  $\text{CD}_3\text{CN}$  наблюдается такой же состав продуктов с учётом ожидаемых изотопных сдвигов). Спектроскопические характеристики продуктов радиолиза  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$  представлены в табл. 3.2. Отнесение производилось на основании литературных данных для аргоновой матрицы [173, 175–177].

Таблица 3.1 – Максимумы полос поглощения CH<sub>3</sub>CN и CD<sub>3</sub>CN в матрицах твёрдых благородных газов, см<sup>-1</sup>.

Отнесение	Ne		Ar		Kr		Xe	
	CH <sub>3</sub> CN	CD <sub>3</sub> CN						
ν <sub>1</sub> (CH вал.)	2960.8	2128.6	2945.8	2122.1	2940.9	2116.2	2939.6	2115.7
	2967.1	2123.6	2950.7	2118.3		2114.2		2111.8
ν <sub>2</sub> (CN вал.)	2263.3	2275.6	2256.2	2267.3	2253.4	2264.7	2262.5	2270
	2267.3	2273.6	2258.4		2255.8	2259.5		2267.2
ν <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> деф.)	1381.3	1109.6	1376.0	1104.7	1373.6	1102.9	1371.8	1104.1
		1107.5		1103.3		1098.4		1101.2
ν <sub>4</sub> (CC вал.)	920.2	836	916.8	831.1	915.8	832.9	927.3	835.7
	922.0	833		829.7		830.8		831.5
				829.1		827.7		829.5
ν <sub>5</sub> (CH вал.)	3019.0		3003.7	2253.7	2993.1	2247	2996.6	2249.8
			3008.1		2998.9		3001.0	
ν <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> деф.)	1451.4	1050.1	1444.2	1046.8	1440.3	1043.6	1437.5	1042.1
	1459.9	1048	1449.1	1043.1	1453.3	1040.5	1448.8	1038
		1046.1	1456.1	1040.1		1037.9		1034.5
		1041.6		1036.9		1032.6		1029.4
ν <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> маятн.)	1439.2	851.7	1034.7	852.5	1032.7	848.3	1032.1	848
	1042.5	848	1038.6	849.5	1037.0	844.5	1036.3	845
	1045.8		1042.2	845.5	1041.0	838.3	1038.4	841.8
ν <sub>7</sub> + ν <sub>8</sub>	1405.2	1195	1402.8	1189.7	1399.8	1188.5	1396.4	1185.7
	1410.4	1192.6	1409.3	1183.7	1406.3	1181.4	1411.1	1182.5
	1413.3	1184.7	1413.8	1182.9	1411.7	1174.3	1422.0	1180.8

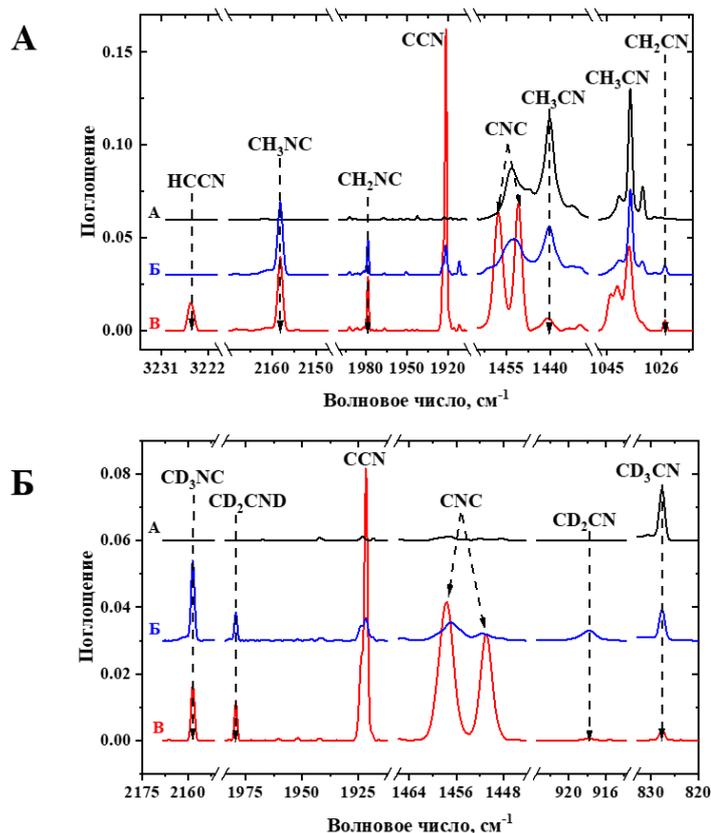


Рисунок 3.1 – (А) Фрагменты ИК спектров осаждённых образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Kr}$  (1:1000): А – после осаждения, Б – после радиолиза (40% конверсии  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), В – после радиолиза (90% конверсии  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); (Б) Фрагменты ИК спектров осаждённых образцов  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Kr}$  (1:1000): А – после осаждения, Б – после радиолиза (30% конверсии  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), В – после радиолиза (80% конверсии  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Состав и вероятные механизмы образования продуктов при относительно небольших конверсиях ацетонитрила (до 30–40%) обсуждались ранее [57, 172]. Как показано в цитированных работах, первичными продуктами радиолиза являются изомеры ацетонитрила ( $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NC}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ), а также радикалы  $\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{CH}_2\text{NC}$ . В экспериментах с  $\text{CD}_3\text{CN}$  наблюдались дейтерированные аналоги продуктов радиолиза  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Между тем, с точки зрения моделирования астрохимических процессов, протекающих за гигантские времена, большое значение имеет вопрос о вторичной эволюции продуктов радиолиза, который рассматривается в этом разделе.

При увеличении времени облучения концентрации первичных продуктов уменьшаются вследствие вторичных процессов. Однако полосы поглощения ряда других продуктов наоборот увеличиваются при больших конверсиях ацетонитрила. В частности, как это показано на рисунке 3.2, в процессе радиолиза увеличиваются

интенсивности полос с максимумами при 1921.7, 1458.8 и 1451.6  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, при высоких дозах в криптоне была зафиксирована полоса слабая полоса поглощения при 1050.7  $\text{см}^{-1}$ . Подобные полосы с соответствующими матричными сдвигами также наблюдаются в криптоновой и ксеноновой матрицах (см. таблицу 3.2). В связи с тем, что для данных полос не наблюдается сдвигов, вызванных H/D замещением, логично предположить, что эти полосы поглощения относятся к частицам, не содержащим атомы водорода. В литературе имеются данные газофазной микроволновой спектроскопии о полосах поглощения при 1923.3 и 1050.8  $\text{см}^{-1}$ , которые авторы [178] отнесли к радикалу  $\cdot\text{CCN}$ . Такое предположение подтверждает и предварительное отнесение данных полос в неоновой матрице [179]. В связи с этим интенсивные дублеты с максимумами при 1458.8 и 1451.6  $\text{см}^{-1}$  в Kr, а также аналогичные полосы в аргоне и ксеноне, наблюдающиеся в наших экспериментах, были отнесены нами к радикалу  $\text{CNC}\cdot$  на основании имеющихся литературных данных [179] по колебательным спектрам этого радикала в неоновых и аргоновых матрицах. Отметим, что полосы поглощения радикала  $\text{CNC}\cdot$  перекрываются с полосами поглощения исходной молекулы – ацетонитрила, что влияет на форму данных полос. Дублет, наблюдаемый в спектрах, может объясняться стабилизацией радикала в различных матричных «сайтах». Как уже отмечалось, полосы поглощения, отнесённые к указанным изомерным радикалам, отчётливо наблюдаются и в экспериментах с  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ng}$ , что подтверждает отнесение. В неоновой матрице данные радикалы обнаружены не были, что, вероятно, обусловлено низкой начальной концентрацией ацетонитрила в Ne и трудностью достижения больших степеней конверсии в этой матрице.

Таблица 3.2 – Максимумы полос поглощения продуктов радиолиза  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$  в твердых матрицах благородных газов,  $\text{cm}^{-1}$ .

Отнесение	Ne	Ar	Kr	Xe	Отнесение	Ne	Ar	Kr	Xe
$\text{CH}_2\text{CNH}$	2045.7	2037.6	2034.9	2041.4	$\text{CD}_2\text{CND}$	2003.9	1996.3	1994.4	1998.7
	1127.0	1123.5	1118.9	1118.6		923.3	919.9	917.9	917
	1003.3	999.1	997.9	997.7		801.6	799.1	798	796.1
	692.5	689.2	686.8	685.8		651.4	647.2	646.2	647.1
	877.1	871.5	869.8	871.4					
$\text{CH}_2\text{NCH}$	1921.2	1914.7	1912.2	1918.4	$\text{CD}_2\text{NCD}$	1876.9	1870.5	1867.4	1874
	1186.6	1183.6	1182.5			903.8	903.3	901.2	901.6
	873.4	868.3	866.4	868.1					
	1129.4								
$\text{CH}_3\text{NC}$	2167.1	2160.6	2158.3	2163.6	$\text{CD}_3\text{NC}$	2167	2160.8	2158.5	2163.2
	945.0	938.1	936.2	935.5		2258 (?)	2259	2255	2254.6
						877.7	872.2	870.6	878.4
						890.2 (?)	890.7	889.7	891.3
						1098.4	1111.7	1109.9	1111.5
$\text{CH}_2\text{CN}^*$		1430.1	1430.0		$\text{CD}_2\text{CN}^*$	914	910.6	913.7	908.9
	1030.4	1026.0	1024.8	1022.0		547.3	544.5	543.4	541.8
$\text{CH}_2\text{NC}^*$	666.2	664.6	663.5	662.5	$\text{CD}_2\text{NC}^*$	1991.4	1982.4	1979.3	1981.6
	1990.5	1981.7	1978.7	1981.8		849.2	852.7	847.5	
	1068.1	1067.4	1065.8	1065.4					
$\text{HCCN}$	587.2	587.4	587.7	584.7	$\text{DCCN}$	–	1729.7	1730.0	1731.6
	3250.3	3229.8	3225.4	3228.9					
$\text{HCNC}$				3235.1	$\text{DCNC}$	–	1856.7	1853.8	1853.1
	1875.6	1867	1864.3	1859.9					
$\text{CCN}^*$	1868	1860.6	1857.1	1856.5	$\text{CNC}^*$	1452.4	1457.9	1458.8	1454
	1925.1	1922.8	1921.7	1922.7		1451.3	1451.6	1439.8	
	1050.2	1052.9	1050.7	1053.8					

К вторичным продуктам также относятся наблюдаемые при высоких степенях конверсии HCCN (3250.3, 3229.8, 3225.4 и дублет на 3228.9 и 3235.1  $\text{см}^{-1}$  в Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно) [172, 180] и HCNC (1868 и 1875.6; 1860.6 и 1867; 1857.1 и 1864.3; 1856.5 и 1858.9  $\text{см}^{-1}$  в Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно) [180]. Аналогичные дейтеросодержащие продукты DCCN и DCNC также были обнаружены в системах  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ng}$ , соответствующие значения максимумов полос поглощения составили 1729.7, 1730.0 и 1731.6  $\text{см}^{-1}$  в Ar, Kr и Xe, соответственно, для DCCN, а также 1861.3, 1856.7, 1853.8 и 1853.1  $\text{см}^{-1}$  в Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно, для DCNC.

При конверсиях ацетонитрила около 50 % в спектрах наблюдаются слабые полосы поглощения, относящиеся к HCN, HNC и  $\text{CH}_3^{\bullet}$ , которые при высоких дозах исчезают. Надежно охарактеризовать радикал  $\text{CN}^{\bullet}$  в системах  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ng}$  не удаётся из-за перекрытия полос поглощения  $\text{CN}^{\bullet}$  и  $\text{CH}_2\text{CNH}$ . Однако подобная проблема отсутствует в спектрах  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Ng}$ , поэтому в этих экспериментах мы наблюдали слабую полосу поглощения  $\text{CN}^{\bullet}$  с максимумами при 2044, 2041.3 и 2039.8  $\text{см}^{-1}$  в Ar, Kr и Xe, соответственно. Отнесение основано на данных экспериментов, проведённых ранее для систем HCN/Ng [181].

### *3.1.2 Фотохимия радикалов $\text{CCN}^{\bullet}$ и $\text{CNC}^{\bullet}$*

В литературе имеются данные по электронным спектрам поглощения для радикалов  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$  в аргоновой и неоновой матрицах [175, 182]. В соответствии с этими данными,  $\text{CCN}^{\bullet}$  поглощает в видимой области (максимумы при 470.5, 445.7, 375.2 и 365.9 нм),  $\text{CNC}^{\bullet}$  поглощает в ближнем УФ диапазоне (максимумы при 330.0 и 288.5 нм). Также в электронных спектрах поглощения наблюдается широкая полоса поглощения для обоих радикалов в области длин волн короче 270 нм. Таким образом, можно предположить, что облучение матричных образцов видимым светом может привести к селективным фотоиндуцированным превращениям  $\text{CCN}^{\bullet}$ , а УФ фотолиз – к превращениям преимущественно  $\text{CNC}^{\bullet}$  радикала. Однако, в доступной литературе не удалось найти каких-либо данных о фотохимии этих радикалов.

В результате фотолиза излучением в видимой и ближней УФ областях были обнаружены значительные изменения в ИК спектрах, свидетельствующие о протекании взаимопревращений радикалов  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$ , что продемонстрировано на рисунке 3.2.

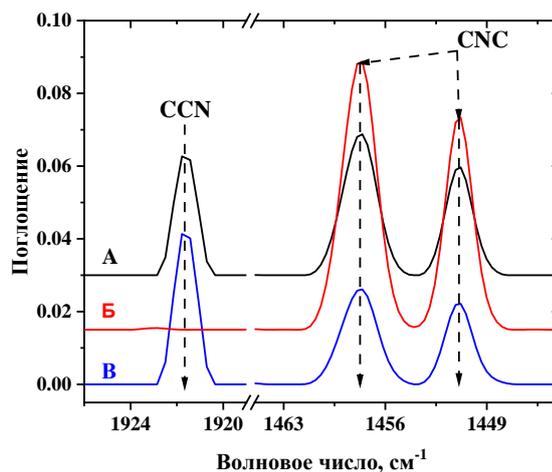


Рисунок 3.2 – Фрагменты ИК спектров осажденного образца  $\text{CD}_3\text{CN/Kr}$  (1:1000):

А – после радиолитиза, Б – после фотолизита видимым светом (460–470 нм),

В – после последующего УФ фотолизита (254 нм).

После фотолизита видимым светом ( $\lambda = 460\text{--}470$  нм) облученных рентгеновским излучением образцов полосы поглощения  $\text{CCN}^{\bullet}$  радикала полностью исчезают, в то время как интенсивность полос поглощения  $\text{CNC}^{\bullet}$  радикала значительно увеличиваются. При последующем УФ фотолизите наблюдается обратный эффект – концентрация  $\text{CCN}^{\bullet}$  растет, а интенсивность полос  $\text{CNC}^{\bullet}$  наоборот падает. Нами было установлено, что после фотолизита видимым светом в течение 5 минут радикал  $\text{CCN}^{\bullet}$  практически количественно переходит в радикал  $\text{CNC}^{\bullet}$ . При УФ фотолизите наблюдается неполное превращение  $\text{CNC}^{\bullet}$  в  $\text{CCN}^{\bullet}$ , что свидетельствует о наличии фотостационарного состояния. На рисунке 3.3 продемонстрированы кинетические зависимости относительных концентраций от времени УФ фотолизита для обоих радикалов.

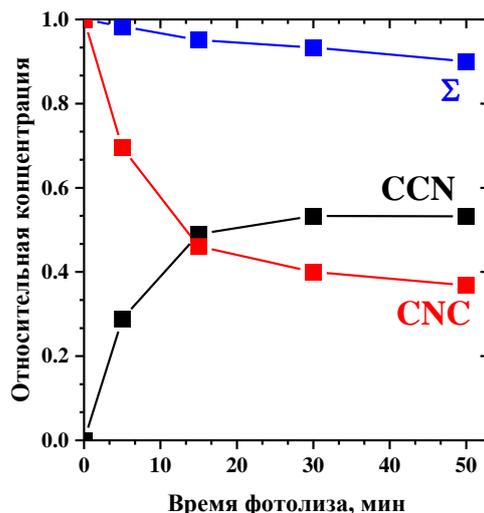


Рисунок 3.3 – Кинетические зависимости относительных концентраций радикалов  $CCN^*$  и  $CNC^*$ , а также их суммы в результате УФ фотолиза. Образец  $CD_3CN/Ar$  предварительно подвергнут радиолизу в течение 180 минут, а после – фотолизу видимым светом (460–470 нм) в течение 15 минут.

Относительные концентрации для радикалов определялись из отношения интегральных интенсивностей полос поглощения  $CCN^*$  на  $1922.8\text{ см}^{-1}$  и суммы интегральных интенсивностей полос поглощения на  $1457.9$  и  $1451.3\text{ см}^{-1}$ , с учётом отношения их коэффициентов поглощения. Отношение коэффициентов поглощения для  $CNC^*$  и  $CCN^*$  (0.87) оценено на основании результатов экспериментов с несколькими циклами фотолиза видимым и УФ излучением (15 и 50 минут, соответственно), которые показали, что данные превращения практически полностью обратимы. Таким образом, соотношение концентраций  $CNC^*/CCN^*$  в фотостационарном состоянии составляет 0.7. При этом снижение суммарной концентрации радикалов не превышает 10 %, что свидетельствует о том, что изомеризация  $CNC^*$  в  $CCN^*$  является основным каналом фотопревращений.

### 3.1.3 Механизмы радиационно- и фотоиндуцированных превращений

В настоящем разделе рассмотрены вероятные превращения, протекающие при высоких поглощенных дозах, а также фотохимические свойства радикалов  $CCN^*$  и  $CNC^*$ . Как уже было показано ранее (см. рисунок 3.1), вклад этих радикалов значительно увеличивается при высоких степенях конверсии ацетонитрила, что свидетельствует о том, что  $CCN^*$  и  $CNC^*$  являются продуктами вторичных реакций.

На рисунке 3.4 приведены кривые накопления рассмотренных радикалов, а также их предполагаемых прекурсоров ( $\text{CH}_2\text{CN}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^*$ ,  $\text{HCCN}$ ,  $\text{HCNC}$ ) в виде зависимостей относительных концентраций интермедиатов, рассчитанных из интегральных интенсивностей их полос поглощения, нормированных на максимальное значение для каждой частицы, от степени конверсии ацетонитрила. Можно предположить, что процесс с одновременным отщеплением трёх атомов водорода представляется заведомо маловероятным. Таким образом, образование  $\text{CCN}^*$  и  $\text{CNC}^*$ , вероятно, происходит в результате дегидрирования, протекающего либо в одну стадию с отщеплением молекулы водорода, либо в две стадии с последовательным отщеплением атомов водорода.

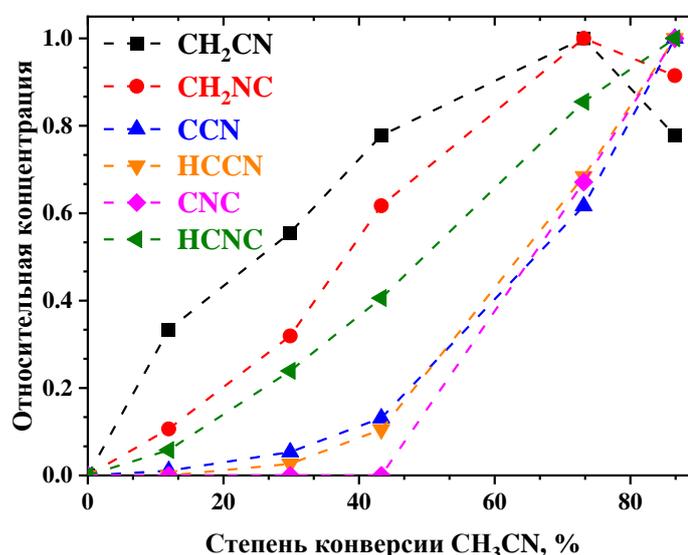


Рисунок 3.4 – Кривые накопления продуктов радиолиза ( $\text{CH}_2\text{CN}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^*$ ,  $\text{HCCN}$ ,  $\text{HCNC}$ ,  $\text{CCN}^*$  и  $\text{CNC}^*$ ) в образце  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Kr}$  (1:1000).

Отметим, что строгий количественный анализ данных кривых накопления в рамках формально-кинетических моделей не представляется возможным по двум причинам. Во-первых, из-за отсутствия соответствующих коэффициентов молярного поглощения нельзя определить абсолютные или относительные концентрации исследуемых радикалов. Во-вторых, что ещё более важно, реальная схема радиолиза в матрицах является гораздо более сложной вследствие непрямого заселения возбуждённых состояний ацетонитрила в результате ионного и экситонного каналов передачи энергии. В принципе, разные радикалы могут захватывать положительный заряд и экситон с разной вероятностью, и эффективные сечения этих процессов

неизвестны. Кроме того, радикалы могут захватывать низкоэнергетические электроны, образующиеся в результате радиолиза, что также влияет на форму кривых накопления. И наконец, структурные дефекты матрицы, влияющие на процессы переноса энергии, могут накапливаться при возрастании поглощенной дозы. Поэтому дальнейшее обсуждение будет сосредоточено на качественных аргументах.

Мы предполагаем, что образование радикалов  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$ , накопление которых демонстрирует явный индукционный период, происходит в результате независимого дегидрирования радикалов  $\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet}$  и  $\text{CH}_2\text{NC}^{\bullet}$ , соответственно. В условиях жёсткого матричного окружения такие процессы выглядят реалистичными, поскольку они не требуют значительной геометрической перестройки. Кривые накопления  $\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet}$  и  $\text{CH}_2\text{NC}^{\bullet}$  проходят через максимум, что свидетельствует об их участии во вторичных процессах.

Можно заметить, что предполагаемые реакции в определённой степени аналогичны, например, процессам образования CO из возбуждённых молекул  $\text{CH}_2\text{O}$ , в свою очередь образующихся в результате радиолиза метанола в твёрдых матрицах инертных газов [183]. Однако в случае метанола CO в небольших концентрациях образуется и при малых дозах, что было объяснено распадом возбуждённых («горячих») состояний молекулы формальдегида без их промежуточной стабилизации в матрице. Этот процесс формально выглядит как «одновременное» отщепление четырех атомов водорода от метанола. Это определено не так в случае ацетонитрила, поскольку образование  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$  демонстрирует ярко выраженный индукционный период. Таким образом, можно предположить, что радикал  $\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet}$  образуется в основном состоянии и активируется только за счет передачи энергии от матрицы, значительной при высоких дозах, когда исходный ацетонитрил практически израсходован. Нельзя также исключить и двухступенчатый процесс дегидрирования  $\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \rightarrow \text{HCCN} \rightarrow \text{CCN}^{\bullet}$  (и  $\text{CH}_2\text{NC}^{\bullet} \rightarrow \text{HCNC} \rightarrow \text{CNC}^{\bullet}$ ).

Для исследования взаимопревращений изомерных радикалов  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$  были проведены несколько последовательных циклов радиолиза и фотолиза видимым светом. Сначала весь образовавшийся в результате облучения рентгеновскими лучами до относительно высокой дозы радикал  $\text{CCN}^{\bullet}$  полностью изомеризуется в  $\text{CNC}^{\bullet}$  вследствие фотолиза видимым светом. Последующий радиолиз приводит к росту суммарной концентрации  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$  радикалов в результате дегидрирования  $\text{CH}_2\text{CN}^{\bullet}$  и  $\text{CH}_2\text{NC}^{\bullet}$ .

При этом соотношение концентраций  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$  радикалов возвращается к исходному значению (до фотолиза). Такой цикл повторили несколько раз до тех пор, пока концентрации  $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$  и  $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$  радикалов не стали уменьшаться при очень высоких степенях конверсии ацетонитрила. Отметим, что при высоких поглощённых дозах отношение концентраций  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$  близко к единице, и оно не сильно меняется в результате циклов радиолиза-фотолиза. Это свидетельствует о формировании стационарного состояния в результате радиолиза вследствие обратимой радиационно-индуцированной взаимной конверсии  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$ .

Как уже упоминалось выше, продукты разрыва межуглеродной связи ( $\text{CN}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3^\bullet$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ) были обнаружены в наших экспериментах только в следовых количествах во всем исследуемом диапазоне доз. Следовательно, последовательное дегидрирование является основным каналом превращений радиолиза ацетонитрила, в то время как фрагментация «скелета» не вносит значимого вклада даже при очень высоких поглощенных дозах. Аналогичное поведение наблюдается также и для метанола [183], и для  $\text{C}_2$  углеводородов [184]. Такие результаты могут быть объяснены эффектом «клетки» в жёсткой матрице, который связан с невозможностью диффузии радикалов (исключая  $\text{H}^\bullet$ ), что приводит к увеличению вероятности рекомбинации этих радикалов. Однако в экспериментах, где ВУФ фотолиз происходит в процессе соосаждения  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{Ar}$ , были обнаружены высокие концентрации продуктов фрагментации ( $\text{CN}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3^\bullet$  и  $\text{HCN}$ ), так как в данном случае диссоциация может происходить в газовой фазе или в поверхностном слое [175]. Также облучение чистого льда ацетонитрила протонным пучком или ВУФ излучением при 12 К приводит к высоким выходам образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{HCN}$  [73]. Эти результаты могут обуславливаться различием механизма радиолиза: в чистом ацетонитриле возможен межмолекулярный перенос водорода и/или протона (образование  $\text{CH}_4$  и  $\text{HCN}$  невозможно из одной молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), а также ионная фрагментация и ион-молекулярные реакции. Основываясь на результатах настоящей работы, мы можем сделать вывод, что в условиях изоляции в жёсткой среде, не содержащей водорода, радиолиз ацетонитрила приводит в основном к образованию продуктов дегидрирования –  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$ .

Большой интерес также представляют обратимые фотохимические превращения  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$  (достаточно необычный пример фотохромизма, который обычно наблюдается для гораздо более сложных молекул). Ранее предполагалось, что радикал

CCN<sup>\*</sup> может диссоциировать на C и CN<sup>\*</sup> [175], однако результаты нашей работы демонстрируют, что фотоизомеризация CCN<sup>\*</sup> ↔ CNC<sup>\*</sup> протекает без значимых потерь количества CCN<sup>\*</sup>/CNC<sup>\*</sup> (как отмечалось выше, снижение количества радикалов в любом случае не превышает 10 % от суммы концентраций обоих радикалов). Более того, не наблюдается роста интенсивности полосы поглощения радикала CN<sup>\*</sup> в результате фотолиза видимым и УФ светом. Следовательно, изомеризация, вероятно, является доминирующими или единственным каналом фотопревращений, а небольшое уменьшение концентрации радикалов можно объяснить их рекомбинацией с электронами, освобожденными из некоторых неглубоких ловушек в результате фотолиза. Этот процесс, вероятно, приводит к образованию анионных продуктов, не обнаруживаемых в ИК спектрах. Отметим, что захват части электронов в сравнительно мелкие ловушки (которые часто не удаётся идентифицировать) и их последующее высвобождение в результате фотолиза – типичная черта экспериментов по матричной изоляции с использованием ионизирующего излучения.

Следует отметить, что обратимая фотоиндуцированная интерконверсия наблюдалась ранее в некоторых других системах. В качестве примера можно привести взаимопревращения O<sub>3</sub> и CO<sub>3</sub> в низкотемпературной матрице, содержащей CO<sub>2</sub> [185].

Из данных газофазной микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов, как CCN<sup>\*</sup>, так и CNC<sup>\*</sup> имеют линейную геометрию в основном состоянии [186]. Согласно расчетам, приведённым в работе [187], изомер CNC<sup>\*</sup> энергетически более стабилен, чем CCN<sup>\*</sup>, на 1.4 ккал моль<sup>-1</sup>. Барьер для изомеризации CCN<sup>\*</sup> в CNC<sup>\*</sup> в основном дублетном состоянии оценивается примерно в 2 эВ, а переходным состоянием является циклическая структура [187]. Расчетные данные согласуются с наблюдаемой селективной фотоизомеризацией CNC<sup>\*</sup> в CNC<sup>\*</sup> под действием видимого света (около 2.7 эВ). Фотостационарное состояние, наблюдаемое при неселективном УФ возбуждении, определяется коэффициентами поглощения двух изомеров и квантовыми выходами соответствующих процессов, которые в настоящее время неизвестны. Детальный анализ потребовал бы измерения электронных спектров поглощения (что невозможно в нашей экспериментальной конфигурации) и оценки абсолютной концентрации поглощающих радикалов каким-либо независимым методом. Однако на качественном уровне можно предположить, что квантовые выходы обоих процессов при УФ фотолизе должны быть сопоставимы, по крайней мере, по порядку

величины, поскольку концентрации обоих видов в фотостационарном состоянии сопоставимы, а возбуждение при 254 нм является неизбирательным для этих частиц.

В заключение следует отметить, что результаты проведённых модельных исследований имеют важное значение для понимания радиационно-индуцированной эволюции молекул ацетонитрила, изолированных в качестве включений в средах, не содержащих водорода, при криогенных температурах. Эти условия могут реализоваться в холодной внеземной химии. Действительно, известно, что разнообразные химические соединения в космосе образуются в космических льдах, а основными компонентами таких льдов (за исключением водных льдов) являются CO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> [38–43]. Молекулы ацетонитрила, как и другие органические молекулы, могут быть встроены в такие льды, в основном, в изолированной форме, так что последовательное радиационно-индуцированное дегидрирование до радикалов C<sub>2</sub>N<sup>•</sup> может быть весьма вероятным процессом в таких средах при очень больших поглощённых дозах.

Существенно другая радиационная химия наблюдается в случае изолированного комплекса CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O, радиационно-химические превращения которого рассмотрены в следующем разделе.

### 3.2 Радиационно-химические превращения комплекса CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O

#### 3.2.1 Спектроскопия комплекса CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O

В ИК спектрах (рисунок 3.5) необлучённых матриц CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/Ar (1:2:1000) зафиксированы интенсивные полосы поглощения мономеров ацетонитрила и воды, а также сравнительно слабые сигналы димеров ацетонитрила и воды [48, 51]. Эти же сигналы наблюдаются и в двойных системах CH<sub>3</sub>CN/Ar и H<sub>2</sub>O/Ar. Однако в тройной системе также обнаружены отчётливые полосы поглощения (рисунок 3.5 и таблица 3.3), которые отсутствуют в системах CH<sub>3</sub>CN/Ar и H<sub>2</sub>O/Ar и которые можно отнести к комплексу 1:1 CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O.

Отметим, что комплекс CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O изучался как теоретически [188–192], так и экспериментально [190–192]. Результаты квантово-химических расчётов предсказывают две структуры комплекса CH<sub>3</sub>CN...H<sub>2</sub>O: комплекс с водородной связью между азотом CH<sub>3</sub>CN и водородом H<sub>2</sub>O (I) и комплекс с водородной связью между водородом CH<sub>3</sub>CN и кислородом H<sub>2</sub>O (II), причём первая структура термодинамически стабильнее второй примерно на 0.5–0.9 ккал моль<sup>-1</sup> (зависит от уровня теории). Однако в результате

фотолиза ацетамида образуется только структура **II**, что было предположительно объяснено соответствием этой геометрии структуре матричной клетки [191]. С другой стороны, в ИК спектрах матриц, полученных осаждением тройных смесей  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  3:1:2000 и  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  3:1:2000 при 12 К, зарегистрированы полосы поглощения, которые отвечают структуре **I** комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  [192]. В ИК спектрах, полученных в рамках настоящей работы, обнаружены оба структурных изомера комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (таблица 3.3). Учитывая сравнительно небольшую разницу в рассчитанных энергиях связи этих структур, этот результат выглядит ожидаемым. Можно заметить, что стабилизация определённой структуры комплекса в таком случае может определяться локальной структурой и морфологией матрицы, а соотношение между возможными структурами определяется условиями осаждения матрицы. Несмотря на то, что экспериментальные коэффициенты молярного поглощения для структур **I** и **II** неизвестны, можно заключить, что в исследуемых образцах преобладает более термодинамически стабильная структура **I** (см. рисунок 3.5), что часто наблюдается для комплексов, полученных осаждением многокомпонентных газовых смесей [168]. Более того, отжиг необлучённой матрицы до 33 К приводит к увеличению вклада структуры **I**, что может объяснить небольшое расхождение результатов этой работы с результатами, изложенными в работе [192], которое, по-видимому, связано с различиями условий осаждения матриц. Принимая это во внимание, отметим, что образование более высокоэнергетического изомера комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  при фотолизе ацетамида, вероятнее всего, объясняется спецификой геометрии прекурсора или эффектом избыточной энергии, приводящей к перегруппировке молекул в комплексе. Сходные соображения приводились ранее [51] для объяснения образования более высокоэнергетического изомера комплекса при фотолизе формамида в условиях матричной изоляции [193].

В дополнение к полосам поглощения, отнесённым к комплексу 1:1  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , в ИК спектрах образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ , содержащих избыток воды (1:2:1000), обнаружена полоса поглощения («плечо») с максимумом при  $2254\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.5). Эта полоса поглощения может быть предварительно отнесена к комплексу 1:2  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , существование которого ранее был предсказан теоретически [192]. Однако разница между экспериментальными и теоретическими «комплексно-индуцированными сдвигами» не позволяет однозначно отнести этот сигнал. Отметим,

что в Kr и Xe не удалось получить достаточно для детальных исследований количества целевого комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , в связи с чем основное внимание этой работы сосредоточено на результатах, полученных посредством анализа систем  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ .

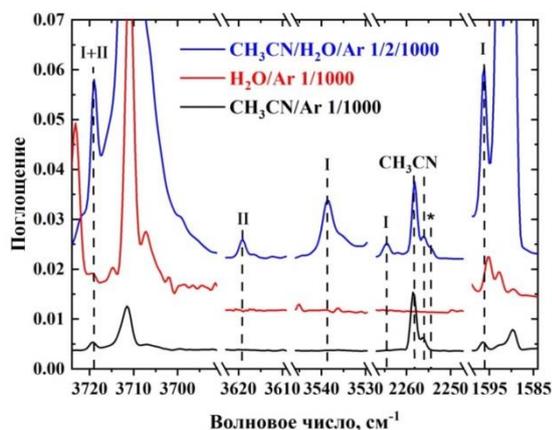


Рисунок 3.5 – Фрагменты ИК спектров необлучённых образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:2:1000),  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$  (1:1000) и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:1000). Цифрами **I** и **II** обозначены разные структуры комплекса 1:1  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (см. текст). Звёздочкой обозначена полоса поглощения, предположительно отнесённая к комплексу 1:2  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (см. текст). Сигналы в водной области в образце  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$  (1:1000) обусловлены наличием небольшого количества примесной воды.

Таблица 3.3 – Максимумы полос поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ), обнаруженные в ИК спектрах необлучённых образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:2:1000) и отнесённые к комплексу  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (структуры **I** и **II**, см. текст).

Мода колебаний	<b>I</b>			<b>II</b>		
	Ar	Теор. <sup>a</sup> [191]	Теор. <sup>b</sup> [192]	Ar	Теор. <sup>a</sup> [191]	Теор. <sup>b</sup> [192]
ОН <sub>а-вал.</sub>	3719 (3719 [192])	3897	3893	3719 (3719 [191])	3905	3907
ОН <sub>с-вал.</sub>	3538 (3538 [192])	3735	3739	3619 (3619 [191])	3785	3789
CN <sub>вал.</sub>	2264 (2267 уш.; 2264 [192])	2365	2374	2254 (2254 [191])	2374	2356
ОН <sub>деф.</sub>	–	1667	1632	1596 (1596 [191])	1643	1611

уш. – уширенный сигнал; теор. – теоретические данные:

<sup>a</sup> B3LYP 6-311G+(2d,2p). <sup>b</sup> B3LYP/6-311++G(d,p).

### 3.2.2 Радиационно-химические превращения комплекса $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$

Облучение образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  рентгеновским излучением приводит к появлению новых полос поглощения в ИК спектре в результате формирования различных продуктов радиолиза. Продукты радиолиза индивидуальных компонентов комплекса (ацетонитрила и воды) известны достаточно хорошо [48, 51]. Как свидетельствуют результаты данной работы, радиолиз комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию таких соединений, как ацетамид ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), ацетимидная кислота ( $\text{CH}_3\text{CONHNH}$ ), ацетонитрил-N-оксид ( $\text{CH}_3\text{CNO}$ ) и гидроксиацетонитрил ( $\text{HOCH}_2\text{CN}$ ); см. рисунок 3.6 и таблицу 3.4, что подтверждается экспериментами с изотопозамещением ( $\text{CD}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ; рисунок 3.7). Отнесение указанных полос поглощения производилось на основе имеющихся литературных данных [76, 191, 194].

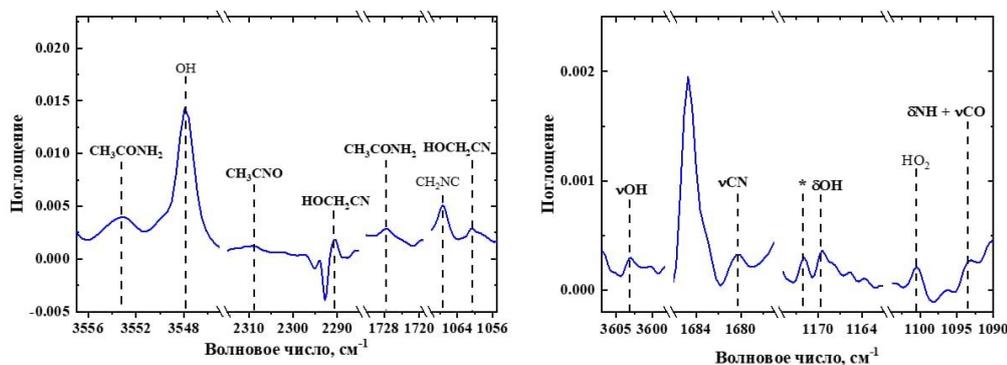


Рисунок 3.6 – Фрагменты разностных ИК спектров образца  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:2:1000), облучённого до доз 170 и 68 кГр (левая и правая панели, соответственно). На правой панели приведены полосы поглощения, отнесённые к ацетимидной кислоте. Звёздочкой обозначено соединение, возникающее в результате радиолиза  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

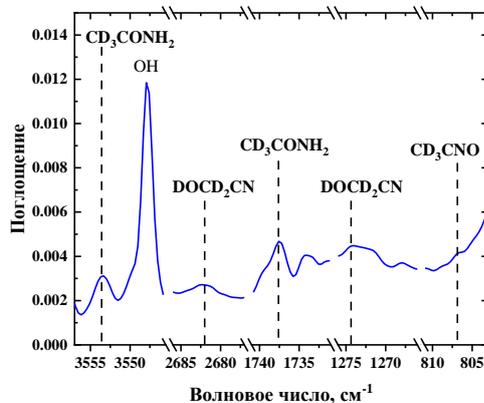


Рисунок 3.7 – Фрагменты разностного ИК спектра образца  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:2:1000), облучённого до дозы примерно 170 кГр.

Ранее [191] сообщалось о том, что в результате фотолиза ацетамида в матрице Ar получается два (из четырёх возможных) конформера ацетимидной кислоты, а именно (s-Z)-(E) и (s-Z)-(Z) конформеры (рисунок 3.8). Однако в результате радиолиза комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  удалось надёжно зарегистрировать только (s-Z)-(Z) конформер, который, согласно расчётам на уровне B3LYP 6-311G+(2d,2p) [191], лежит по энергии выше примерно на 3.1 ккал моль<sup>-1</sup>. Наблюдаемая селективность, неожиданная с точки зрения имеющихся расчётных данных, возможно, связана с геометрией исходного комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Впрочем, нельзя также исключить, что использовавшийся в цитируемой работе метод расчётов не даёт достаточно точных результатов. В экспериментах с изотопным замещением не удалось надёжно идентифицировать ацетимидную кислоту, поскольку в литературе отсутствуют данные по ИК полосам поглощения соответствующего изотопозамещённого аналога этой кислоты, а соответствующие полосы поглощения колебаний C–D, как ожидается, должны быть довольно малоинтенсивными.

Таблица 3.4 – Максимумы полос поглощения (см<sup>-1</sup>), обнаруженные в ИК спектрах облучённых образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  и  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1:2:1000). Отнесение указанных полос поглощения производилось на основе имеющихся литературных данных [76, 191, 194].

Соединение	Мода колебаний	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$	$\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$
$\text{CH}_3\text{CONH}_2/\text{CD}_3\text{CONH}_2$	NH а-вал.	3553	3553
	NH s-вал.	3435	3436
	CO s-вал.	1727	1737
	NH деф.	1588	1587
$\text{CH}_3\text{COHNH}/\text{CD}_3\text{COHNH}$	OH вал.	3603	–
	CN вал.	1680	
	NH деф.	1171	
	NH деф.	1094	
	NH торс.	843	
$\text{CH}_3\text{CNO}/\text{CD}_3\text{CNO}$	CNO а-вал.	2309	2297
	CNO s-вал.	1332	
	CNO s-вал. + $\text{CH}_3$ деф.	857	
	CNO s-вал. + $\text{CD}_3$ деф.		807
	CNO деф.		578
$\text{HOCH}_2\text{CN}/\text{DOCH}_2\text{CN}$	OD деф.		2682
	CN вал.	2291	
	?	1274	1273
	CO вал. + $\text{CD}_2$ ножн.		1133
	CO вал.	1061	
	$\text{CD}_2$ ножн. + CO вал.		979

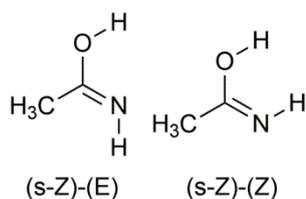


Рисунок 3.8 – Структуры двух наиболее термодинамически-стабильных конформеров ацетимидной кислоты [191].

Кинетические кривые, иллюстрирующие расходование исходного комплекса и накопления основных продуктов его радиолиза, представлены на рисунке 3.9. Оба комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (I и II) убывают практически идентично, поэтому для кинетических оценок использована полоса поглощения с максимумом при  $3719\text{ см}^{-1}$ , которая содержит в себе сигналы обоих изомеров комплекса.

Гидроксиацетонитрил накапливается практически линейно при небольших дозах, а с увеличением поглощённой дозы происходит насыщение. Концентрация ацетимидной кислоты проходит через максимум при поглощённой дозе примерно в 80 кГр, а ацетамид накапливается с явной задержкой (рисунок 3.9).

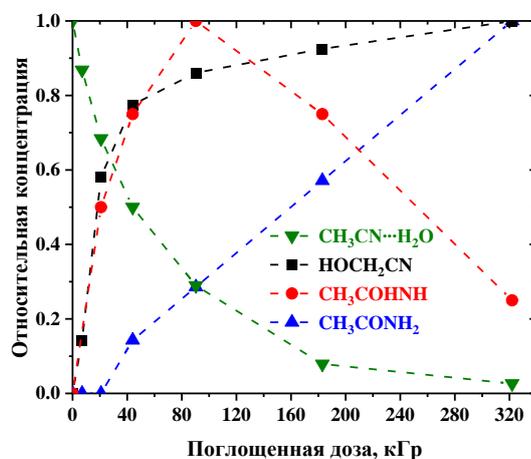


Рисунок 3.9 – Дозовые кривые расходования комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  и накопления основных продуктов его радиолиза  $\text{CH}_3\text{COHNH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и  $\text{HOCH}_2\text{CN}$ . Кинетические данные получены интегрированием полос поглощения с максимумами при  $3719$ ,  $1169$ ,  $3552$  и  $1274\text{ см}^{-1}$  и нормировкой полученных значений на максимальную интегральную интенсивность соответствующих полос поглощения, достигнутой в эксперименте.

Для лучшего понимания роли атомов кислорода в образовании наблюдаемых продуктов проведены дополнительные эксперименты с образцами  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2/\text{Ag}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ag}$  (и  $\text{CO}_2$ , и  $\text{N}_2\text{O}$  широко используются в матричной изоляции в качестве

источником атомов кислорода [195, 196]). Отметим, что реакции «горячих» атомов кислорода, полученных в результате УФ фотолиза озона в присутствии ацетонитрила, приводят к образованию таких соединений, как  $\text{HOCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CNO}$  и комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HOCH}_2\text{CN}$  [76]. Радиолит матриц  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$  приводит к образованию  $\text{HOCH}_2\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{CNO}$  (рисунок 3.10), что находится в полном согласии с результатами работы [76], в то время как комплекс  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HOCH}_2\text{CN}$  не обнаружен в облучённых образцах, по-видимому, из-за сравнительно низкой концентрации димеров ацетонитрила. Подчеркнём, что в образцах, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  вместо воды, не обнаружены сигналы ацетимидной кислоты и ацетамида, что явно указывает на образование этих соединений именно из комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .

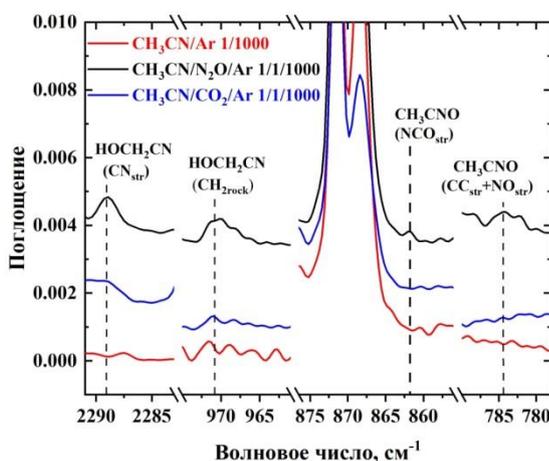


Рисунок 3.10 – Фрагменты разностных ИК спектров образцов  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ar}$  (1:1000),  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2/\text{Ar}$  (1:1:1000), облучённых до дозы примерно 170 кГр.

### 3.2.3 Анализ радиационно-химических превращений в системе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$

Результаты, полученные в этой работе, демонстрируют, что радиационно-индуцированные превращения комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  приводят к образованию продуктов окисления ацетонитрила (ацетонитрил-N-оксид и гидроксиацетонитрил) и молекулярной сборки (синтеза), а именно ацетимидной кислоты и ацетамида. Особенно интересным с астрохимической точки зрения выглядит образование ацетамида ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ): это самая большая молекула, содержащая пептидную группу ( $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ), которая была зарегистрирована во внеземных объектах: Sagittarius B2(N) [113, 132, 133], Orion KL [134], и в комете 67P/Чурюмова — Герасименко [125]. Кроме того,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  считается прекурсором в синтезе аминокислот – «строительных блоков» белков [197].

Ацетамид также является одной из ключевых молекул, образующихся в результате радиолитического распада смешанных льдов ацетонитрила с водой, хотя механизм его образования в этих льдах непонятен [52, 62]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что межмолекулярный комплекс 1:1  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  является достаточной основой для синтеза ацетамида при криогенных температурах (в этом случае связь углерод-азот уже существует в прекурсоре); это подтверждает результаты, полученные ранее в смешанных льдах [52, 62]. Более того, полученные данные явно указывают на то, что прекурсором ацетамида в указанных системах может быть ацетимидная кислота (см. схему на рисунке 3.11).

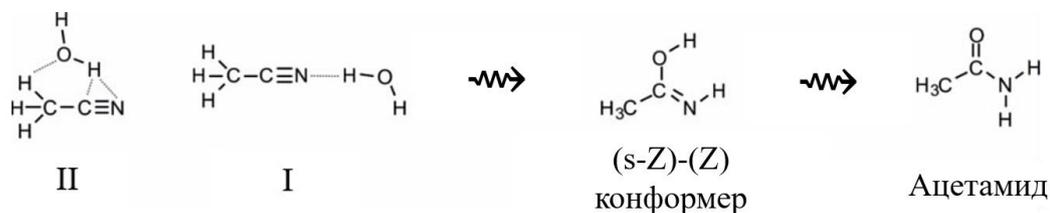


Рисунок 3.11 – Возможный механизм двухстадийного образования ацетамида из комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .

Из кинетических данных (рисунок 3.11) следует, что образование ацетимидной кислоты является первичным процессом, который может протекать как через скоординированную перегруппировку комплекса в нейтральном возбуждённом состоянии, так и через ионные каналы (перегруппировка катион-радикала исходного комплекса с последующей нейтрализацией заряда). Установление деталей рассматриваемого механизма представляет собой интересную проблему для дальнейшей экспериментальной и теоретической работы.

Предложенный механизм образования ацетамида также подтверждается тем, что ранее был обнаружен обратный процесс [191], а именно превращение ацетамида в ацетимидную кислоту с последующим образованием комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  в результате ВУФ фотолиза  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  в матрице Ag. Можно полагать, что «обратимая молекулярная технология» такого рода может играть важную роль в «холодной» астрохимии, объясняя, таким образом, баланс между образованием сложных органических молекул и их распадом в межзвёздных средах. Отметим, что ранее подобный эффект был продемонстрирован для системы  $\text{NH}_3\cdots\text{CO} - \text{NH}_2\text{CHO}$  [51].

В следующем разделе данной главы рассмотрена радиационная химия старшего гомолога ацетонитрила – пропилового нитрила, демонстрирующая разнообразие каналов превращений этого соединения.

### 3.3 Радиационная химия $C_2H_5CN$

#### 3.3.1 Состав продуктов радиолитиза

В ИК спектрах осаждённых газовых смесей ( $C_2H_5CN/Ng = 1:1000$ , где  $Ng = Ar, Kr$  и  $Xe$ ) были обнаружены полосы поглощения изолированного  $C_2H_5CN$ . Отнесение данных полос поглощения в матрицах  $Ar, Kr$  и  $Xe$  (таблица 3.5) проводилось на основании литературных данных для аргоновой матрицы с учётом матричных сдвигов [99].

Радиолитиз пропилового нитрила проводился до степеней конверсии: 60 % в аргоне, 97 % в криптоне и 70 % в ксеноне. В результате облучения в системах  $C_2H_5CN/Ng$  образуются изомеры пропилового нитрила  $CH_3CH_2NC$  и  $CH_3CH_2CNH$ , продукты дегидрирования  $CH_2CHCN$ ,  $CH_2CHNC$ ,  $HC_3N$ , а также продукты фрагментации «скелета» – межмолекулярные комплексы  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HNC$ ,  $C_2H_2 \cdots HCN$ ,  $C_2H_2 \cdots HNC$ ,  $C_2H_2 \cdots CH_2NH$ . На рисунке 3.12 приведены фрагменты ИК спектров образцов после осаждения и облучения, на них выделены самые интенсивные полосы продуктов радиационно-химических превращений пропилового нитрила.

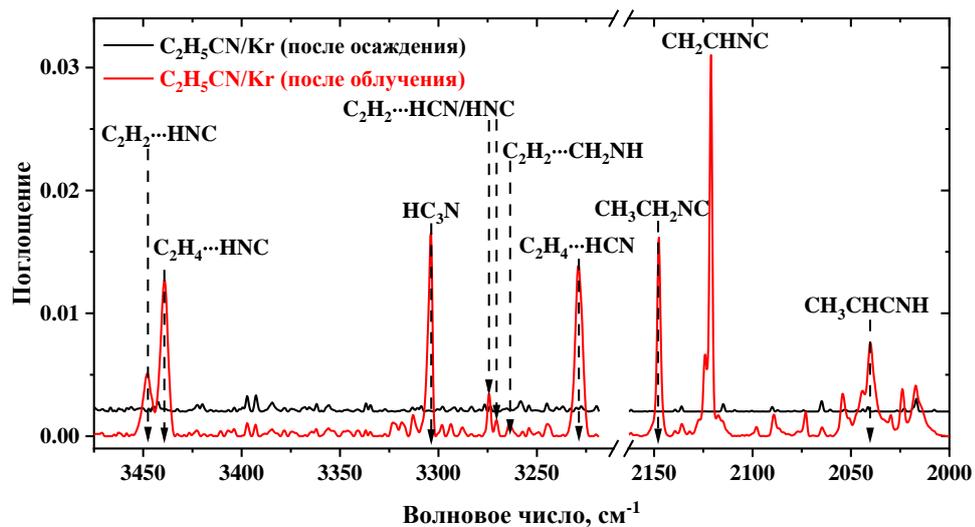


Рисунок 3.12 – Фрагменты ИК спектров  $C_2H_5CN/Kr$  образцов после осаждения (черный) и облучения (красный).

Таблица 3.5 – Максимумы полос поглощения  $C_2H_5CN$  в ИК спектрах  
в матрицах твёрдых благородных газов,  $cm^{-1}$ .

Отнесение	Ar	Kr	Xe
$\nu_8 + \nu_4$	3573	3568.3	3567.9
$\nu_{13} + \nu_2$	3258.7	3258	—
$\nu_{13} + \nu_3$	3216.4	—	—
$\nu_{11} + \nu_4$	3087	3080	3077.4
$\nu_{14}$	3006	3007	2995.6
$\nu_1$	—	2995	—
$\nu_2$	2960.8	2954	2945
$\nu_3$	2943	—	2932.9
$\nu_5 + \nu_6$	2903.3	2897	2888.9
$2\nu_{16}$	2895	2889	2881.6
$2\nu_6$	2850	2847	2839.8
$\nu_{12} + \nu_4$	2787.6	2780	2778.9
$2\nu_7$	2754.7	2753	2748.9
$2\nu_8$	2628	2631	2625.4
$\nu_9 + \nu_5$	2523	2519	—
$\nu_9 + \nu_7$	2457	2457	2451.4
$\nu_9 + \nu_8$	2390	2392	2386.2
$\nu_{11} + \nu_6$	2270	2264	2259
$\nu_4$	2255	2250	2248
$\nu_{11} + \nu_7$	2211.3	2212	—
$\nu_{19} + \nu_7$	2042.8	2041	2041
$\nu_5$	1467	1465	1460.9
$\nu_{16}$	1460	1457	1453.6
$\nu_6$	1436.6	1432	1427.8
$\nu_7$	1387.5	1385	1382.9
$\nu_8$	1320.7	1323	1319.9
$\nu_{17}$	1263	—	1265
$\nu_{20} + \nu_{19}$	1160.5	1157	1156
$\nu_{18}$	1094.6	1093	1092.4
$\nu_9$	1075.3	1076	1074.6
$\nu_{10}$	1006	1009	1007
$\nu_{11}$	834	832	831.7
$\nu_{19}$	782	785	782.9

Продукты были охарактеризованы на основе литературных данных для аргоновой матрицы [99, 106] – в таблице 3.6 представлены максимумы полос поглощения для основных продуктов радиолиза. Для интерпретации спектров также использовались данные экспериментов по тройным системам –  $C_2H_2/HCN/Ng$ ,  $C_2H_4/HCN/Ng$  (1:1:1000), результаты исследования которых будут подробно рассмотрены в главе 4.

Таблица 3.6 – Максимумы полос поглощения продуктов радиолиза  $C_2H_5CN/Ng$ ,  $cm^{-1}$  (курсивом отмечены новые отнесения, см. главу 4).

Отнесение	Ar	Kr	Xe	Отнесение	Ar [99, 106]	Kr	Xe
$CH_3CH_2NC$	2151.2	2147.7	2145.9	$CH_3CHCNH$	2041.9 856.6	2040.1	843
$CH_2CHCN$	2233.4 1412.5 971.7	2231 1410.4 972.6	2229.5 1407.5 971	$CH_2CHNC$	2124.7 1115 921.5	2121.2 1113 918.7	2118.7 914.6
$HC_3N$	3314.6 2076	3303.9 2265.1 2073 664.3	3294.9 2262.6 2069.8 663.2	$C_2H_2\cdots CH_2NH$	3298 (ос.) 3260 1968.2 1068.9 739.8	3294 (ос.) 3263.8 1963.6 1067.3 738.7	3288.7 1061.7 736.7
$C_2H_4\cdots HCN$	3234.8 2998.7 2093.1 1441.7 961.2	3228.6 2089.6 1438.4 958	3230 2090 1436.1	$C_2H_4\cdots HNC$	3440.4 969	3439.4 966.3	3446.8 960.8
$C_2H_2\cdots HCN$	3278.6 3234.6 2093 753	3274.2 3228.7 2088.8 755.7 748.7	3229.5 752.2	$C_2H_2\cdots HNC$	3448.5 3277.7 665.7	3447.9 3274.4 664.3	3450.2 3279.5 663.2

ос. – очень слабая полоса поглощения.

### 3.3.2 Механизмы радиационно-индуцированных превращений

Анализ кривых распада пропилового нитрила (см. рисунок 3.13) с учетом различий в мощности поглощённых доз для различных матриц показал, что эффективность радиолиза в аргоне и криптоне сопоставима, а для ксенона – значительно ниже, так как выходы разложения  $C_2H_5CN$  при его конверсии в 20% составили  $1.7$  молекул  $(100 \text{ эВ})^{-1}$  для Ar,  $2$  молекулы  $(100 \text{ эВ})^{-1}$  для Kr и  $0.3$  молекулы  $(100 \text{ эВ})^{-1}$  для Xe. Мы предполагаем, что данные различия обусловлены механизмом передачи энергии в матрице исследуемым молекулам.

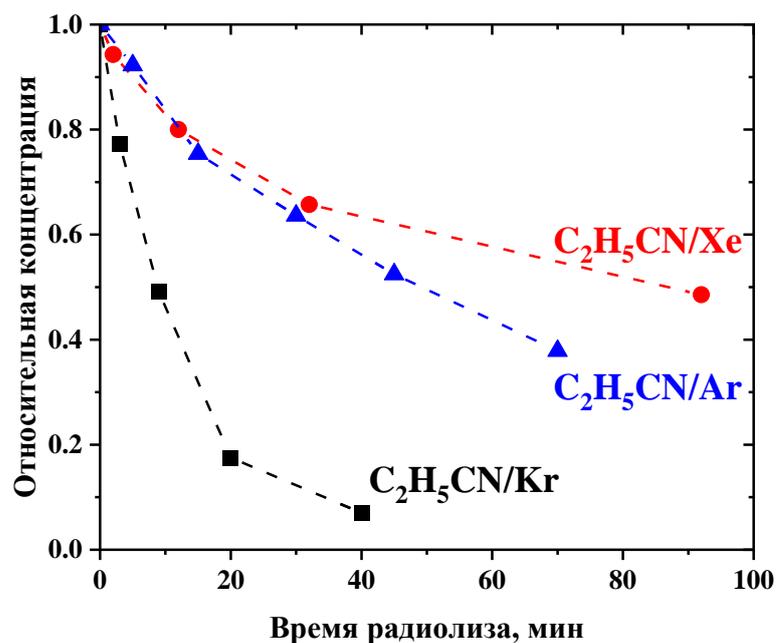


Рисунок 3.13 – Кривые распада исходных молекул пропилового нитрила в матрицах твёрдых благородных газов.

Как уже обсуждалось выше в разделе 1.2.3, ЭИ пропилового нитрила составляет 11.5 эВ. Данное значение сопоставимо с ЭИ ксенона (12.1 эВ) и значительно ниже аналогичных значений для аргона (15.8 эВ) и криптона (14.0 эВ). Следовательно, в аргоне и криптоне возможна передача как положительного заряда от матрицы к молекуле пропилового нитрила с образованием его катион-радикалов  $C_2H_5CN^{+\bullet}$  в основном и возбуждённом состояниях, так и экситонов с образованием возбуждённого состояния пропилового нитрила, тогда как в ксеноне, скорее всего, возможна активация примесных молекул только за счёт передачи экситонов. Ранее отмечалось, что передача «дырки», как правило, становится неэффективной при разнице ЭИ матрицы и исследуемого вещества менее 1 эВ [14].

По причине отсутствия данных о коэффициентах поглощения для продуктов радиолитического распада пропилового нитрила мы можем обсуждать схему радиационно-индуцированных превращений на качественном уровне. Начнем с процессов, происходящих в аргоновой и криптоновой матрицах. Ниже на рисунке 3.14 приведены кривые накопления для основных продуктов радиолитического распада в криптоновой матрице, представленные в виде зависимостей относительных концентраций от степеней конверсии  $C_2H_5CN$ . Форма данных кривых сходна для аргона и криптона.

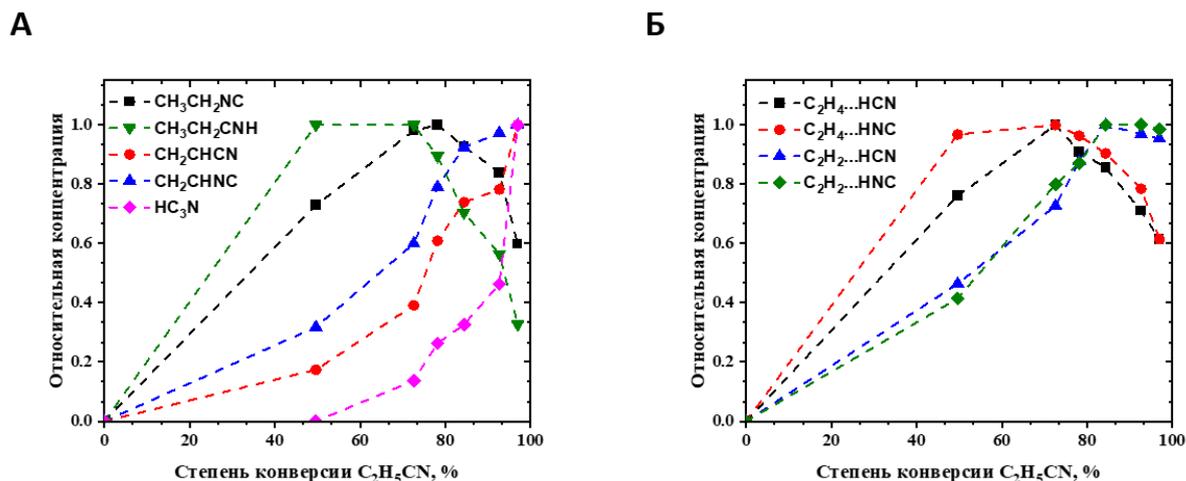


Рисунок 3.14 – Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада  $C_2H_5CN/Kr$  (1:1000).

А: продукты изомеризации и дегидрирования.

Б: продукты фрагментации углеродного «скелета».

Как можно заключить из вида кривых (рисунок 3.14, панель А), линейное накопление двух изомеров пропиолового нитрила – изонитрила  $CH_3CH_2NC$  и кетенимина  $CH_3CHCNH$  – свидетельствует об их образовании непосредственно из  $C_2H_5CN$ . С увеличением поглощённой дозы эти продукты участвуют во вторичных реакциях – зависимости их относительных концентраций от степени конверсии пропиолового нитрила проходят через максимум при значениях конверсии около 70 %. Далее с небольшой задержкой образуются акрилонитрил  $CH_2CHCN$  и изоакрилонитрил  $CH_2CHNC$ . Такое поведение, вероятно, свидетельствует о последовательном отрыве атомов водорода от  $C_2H_5CN$ . По аналогии с ацетонитрилом, при радиолитическом распада которого также возможен отрыв атомов водорода в две стадии ( $CH_3CN \rightarrow CH_2CN^* \rightarrow HCCN$ ), можно предположить, что радиационно-химические превращения  $C_2H_5CN$  также протекают за счёт распада возбуждённых состояний с отрывом атома водорода:



В литературе нет данных по ИК спектроскопии, позволяющих достоверно охарактеризовать радикалы  $CH_3C^*HCN$  и  $^*CH_2CH_2CN$  в наших экспериментах. Мы не обнаружили полосы, которые могли бы соответствовать данным радикалам, вероятно, в силу того, что полосы поглощения в ИК спектрах алкильных радикалов часто имеют низкую интенсивность и не являются характеристичными, кроме того, они могут

перекрывать с поглощением других продуктов радиолиза пропиолового нитрила. Однако образование радикалов  $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCN}$  и  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  кажется вероятным и согласуется с приведёнными кривыми накопления. Надёжная идентификация радикалов отрыва атома водорода от пропиолового нитрила требует проведения детальных исследований, причём наиболее информативной здесь может быть спектроскопия ЭПР. Образование изоакрилонитрила аналогично может протекать через промежуточную стадию, включающую образование радикальных продуктов радиолиза.

Что касается изоакрилонитрила, из литературы известно, что в результате фотолиза и радиолиза нитрилов может протекать реакция изомеризации [99, 106]. Вследствие этого мы можем предположить подобное превращение и для образования изоакрилонитрила из акрилонитрила:



К продуктам «третьего поколения» в данной системе можно отнести цианоацетилен, который образуется при высоких степенях конверсии пропиолового нитрила. Как мы упоминали выше,  $\text{HC}_3\text{N}$  образуется при фотолизе акрилонитрила в Ar. В результате радиационно-химических превращений акрилонитрил также может выступать прекурсором для цианоацетилена, однако детальный механизм этого процесса на данном этапе установить невозможно (скорее всего, он включает сложную последовательность реакций).

В отличие от ацетонитрила в результате радиолиза  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  в ИК спектрах наблюдаются продукты разрыва межуглеродной связи – кривые накопления данных продуктов приведены на рисунке 3.14, панель Б. Комплекс  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ , вероятно, образуется напрямую из пропиолового нитрила. Отметим, что, как будет показано в главе 4, при радиолизе тройных систем  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  комплекс  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HNC}$  образуется в результате изомеризации исходного  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ . Нельзя также исключать возможность его образования в результате диссоциации  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$ . Полосы поглощения комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CH}_2\text{NH}$  не наблюдались в ИК спектрах тройных систем после облучения (см. главу 4), поэтому предположение о том, что он образуется вследствие диссоциации изомеров пропиолового нитрила, кажется логичным.

Ещё одно важное наблюдение для облучённых систем  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (см. главу 4) связано с практически полным отсутствием комплексов  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HNC}$ . Это позволяет предположить, что данные комплексы образуются в результате диссоциации

акрилонитрила и изомерного ему  $\text{CH}_2\text{CHNC}$ . В системах  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCN}/\text{Ng}$  в результате радиационно-химических превращений (глава 4) происходит изомеризация исходного комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$  в  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HNC}$ , поэтому мы также не можем исключать этот канал превращений и в случае радиолиза пропиолового нитрила.

Важно упомянуть еще один продукт, наблюдаемый в результате радиолиза  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCN}/\text{Ng}$  – это цианоацетилен. Подробно каналы его образования мы будем обсуждать в следующей главе, но здесь мы отметим, что его образованию предшествует синтез соединений  $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}$ . Это подтверждает предположение о том, что цианоацетилен образуется в результате дегидрирования.

Как уже упоминалось, относительная эффективность различных каналов в аргоне, криптоне и ксеноне отличается. В наших экспериментах в случае ксеноновой матрицы наблюдалась другая картина радиационно-химических превращений пропиолового нитрила – главными продуктами в данной системе являются комплекс  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$  и цианоацетилен (идентификация остальных продуктов затруднена вследствие низкой интенсивности их полос поглощения). Подробно возможные причины этих различий будут подробно обсуждаться в разделе 4.3.3.

Суммируя все вышесказанное, можно заключить, что при радиолизе пропиолового нитрила можно выделить три канала превращений – изомеризация, дегидрирование пропиолового нитрила и его изомеров, а также разрыв межуглеродной связи. Конечным продуктом в этой схеме превращений является цианоацетилен.

### 3.4 Заключение к главе

Полученные в данной работе результаты показывают, что радиолиз простых нитрилов ( $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ), изолированных в матрицах твёрдых благородных газов, приводит в первую очередь к последовательному дегидрированию с образованием  $\text{CCN}^\bullet/\text{CNC}^\bullet$  радикалов в случае  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{HC}_3\text{N}$  в случае  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ , эти соединения появляются при сравнительно высоких степенях конверсий исходных молекул. Для радикалов  $\text{CCN}^\bullet/\text{CNC}^\bullet$  источниками служат радикалы  $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$  и  $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$ , дегидрирование которых может происходить как в одну, так и в две стадии (через формирование  $\text{HCCN}$  и  $\text{HCNC}$ ) с потерей двух атомов водорода. Для цианоацетилена прекурсором является акрилонитрил, образование которого возможно по двум путям: из комплекса  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ , который, в свою очередь, образуется в результате диссоциации

пропиолового нитрила, или в две стадии дегидрирования, включающие радикал  $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCN}$  или  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

Главным отличием радиолиза пропиолового нитрила от ацетонитрила является наличие достаточно эффективного канала фрагментации углеродного «скелета»  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ . Уже при небольших дозах облучения в ИК спектрах систем  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{Ng}$  наблюдаются межмолекулярные комплексы  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HNC}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HNC}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CH}_2\text{NH}$ , в то время как для ацетонитрила в таких условиях наблюдаются лишь следовые количества соединений с одним атомом углерода ( $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{CN}\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$ ).

Необходимо отметить, что полученные результаты могут быть использованы для качественного моделирования радиационно-индуцированных процессов, протекающих с участием нитрилов, при криогенных температурах в некоторых космических льдах (в частности, в средах, основными компонентами которых являются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ).

Несомненно, с точки зрения астрохимии особый (и практически весьма важный) случай представляют смешанные льды на основе воды, которые могут содержать простые нитрилы в качестве примесных компонентов. Представленные в данном разделе данные о радиационно-химических превращениях изолированного комплекса  $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H}_2\text{O}$  помогают пролить свет на вероятные механизмы «синтетических» процессов, которые могут протекать в таких системах и приводят к появлению одно из ключевых промежуточных молекул в предбиологической эволюции – ацетамида (через промежуточное образование ацетимидной кислоты).

#### 4 Радиационно-химический синтез простых нитрилов

Как отмечалось в главе 1, межмолекулярные комплексы можно рассматривать в качестве элементарных «строительных блоков» для синтеза сложных органических молекул под действием излучений в условиях криогенных температур в космическом пространстве. В частности, нитрилы потенциально могут быть синтезированы из комплексов с участием простейших молекул, достаточно распространённых в космическом пространстве (таких как метан, углеводороды  $C_2$ , HCN и  $NH_3$ ), хотя прямых экспериментальных подтверждений таких процессов на момент постановки настоящей работы не было. В данной главе рассмотрены радиационно-химические превращения комплексов  $CH_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_2 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6 \cdots HCN$  и  $C_2H_2 \cdots NH_3$ , которые, как было показано, приводят к синтезу различных  $C_2$  и  $C_3$  нитрилов [37, 198–200].<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> 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 Volosatova A.D., Lukianova M.A., Zasimov P.V., Feldman V.I. Direct evidence for a radiation-induced synthesis of acetonitrile and isoacetonitrile from a 1:1  $CH_4 \cdots HCN$  complex at cryogenic temperatures: is it a missing link between inorganic and prebiotic astrochemistry? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Т. 23. – №. 34. – С. 18449–18460 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 60 %). Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Sosulin I.S., Kameneva S.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of  $HCN \cdots C_2H_2$ ,  $HCN \cdots C_2H_4$  and  $HCN \cdots C_2H_6$  complexes in noble gas matrices: Synthesis of  $C_3H_xN$  molecules in cryogenic media // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2021. – Т. 180. – С. 109232 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 50 %). Sosulin I.S., Lukianova M.A., Volosatova A.D., Drabkin V.D., Kameneva S.V. A matrix isolation and Ab initio study on  $C_2H_6 \cdots HCN$  complex: An unusual example of hydrogen bonding // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – Т. 1231. – С. 129910 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 50 %). Volosatova A.D., Zasimov P.V., Feldman V.I. Radiation-induced Transformation of the  $C_2H_2 \cdots NH_3$  Complex in Cryogenic Media: Identification of  $C_2H_2 \cdots NH_2^+$  Complex and Evidence of Cold Synthetic Routes // *Journal of Chemical Physics*. – 2022. – принята к печати, <https://doi.org/10.1063/5.0121523> (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Волосатовой А.Д. в работе составляет 60 %).

## 4.1 Комплекс $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$

### 4.1.1 Спектроскопия комплексов $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ и $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$

В ИК спектрах (рисунок 4.1) необлучённых образцов  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (1:3:1000;  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) обнаружены интенсивные полосы поглощения изолированных молекул циановодорода и метана [99, 106, 181, 201–203], а также следовые количества димеров  $\text{HCN}$  и комплекса  $\text{HCN}$  с примесной водой [44, 201, 202].

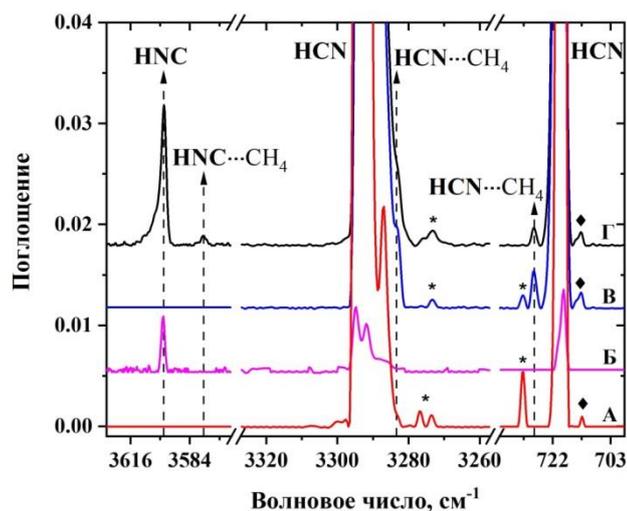


Рисунок 4.1 – Фрагменты ИК спектров образцов:  $\text{HCN}/\text{Kr}$  (1:1000) до и после облучения (А и Б, поглощённая доза – 170 кГр),  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Kr}$  (3:1:1000) до и после облучения (В и Г, поглощённая доза – 30 кГр). Полосы поглощения димеров  $\text{HCN}$  отмечены ромбами, комплекса  $\text{HCN} \cdots \text{H}_2\text{O}$  – точками.

В дополнение к вышеуказанным полосам поглощения зафиксированы также сравнительно слабые (но вполне отчётливые) полосы поглощения, которые отсутствуют в ИК спектрах двойных систем  $\text{CH}_4/\text{Ng}$  и  $\text{HCN}/\text{Ng}$  (рисунок 4.1). Эти полосы поглощения имеют максимумы при 3289.9 («плечо») и 727.4  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{Ar}$ , 3283.7 («плечо») и 728.0  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{Kr}$ , 3261.1 и 724.8  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{Xe}$ . Характерные сдвиги этих полос относительно полос поглощения мономеров  $\text{HCN}$  приведены в таблице 4.1 (в области полос поглощения  $\text{CH}_4$  в тройной системе не зарегистрировано никаких новых полос, которые отсутствуют в матрице  $\text{CH}_4/\text{Ng}$ ).

Ранее проведённые квантово-химические расчёты [204] предсказывают две структуры комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ : структура, в которой  $\text{HCN}$  выступает донором протона (связь  $\text{H} \cdots \text{C}$ ) и структура, в которой донором водорода выступает  $\text{CH}_4$

(связь  $\text{H}\cdots\text{N}$ ). Однако в газовой фазе обнаруживается только первая структура [205, 206], которая стабильнее второй на  $0.31$  ккал моль<sup>-1</sup>, согласно расчётам на уровне MP2/6-311++G(df,pd) [204]. Наблюдение о большей термодинамической стабильности комплексов  $\text{CH}_4\cdots\text{HX}$ , в которых метан играет роль акцептора, а не донора водорода, подтверждается расчётами комплексов  $\text{CH}_4\cdots\text{HX}$  ( $\text{HX} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) на уровнях теории MP2 и CCSD(T) [207]. Отметим, что различные конформеры молекул и структуры межмолекулярных комплексов (включая высокоэнергетические конформеры и комплексы) могут стабилизироваться при осаждении матриц. В случае комплексов со слабым межмолекулярным взаимодействием, структура матричной клетки может быть очень значимым фактором. Однако в случае  $\text{HCN}\cdots\text{CO}$  в матрицах твёрдых благородных газов найдена только наиболее термодинамически стабильная структура комплекса [208], что, по-видимому, может быть применимо и для других комплексов HCN с маленькими молекулами. Таким образом, теоретические расчёты, проведённые в этой работе, в основном фокусировались на исследовании той структуры комплекса  $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$ , в которой HCN выступает в качестве донора водорода.

Расчёты на уровне MP2/L4a\_3 демонстрируют наличие энергетического минимума для указанной выше структуры комплекса  $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$  (рисунок 4.2; декартовы координаты комплекса и мономеров приведены в таблице A1 Приложения A). Образование комплекса приводит к небольшим изменениям геометрии молекул  $\text{CH}_4$  и HCN: три связи C–H в метане, повёрнутые в сторону HCN, а также C–H связь в HCN немного удлиняются. Кроме того, молекула метана немного «сплющивается» с ближайшей к HCN стороны. Эти наблюдения согласуются с результатами опубликованных ранее квантово-химических расчётов [204]. Расстояние между атомами углерода в молекулах метана и циановодорода, вычисленное в этой работе ( $3.675 \text{ \AA}$ ), также находится в хорошем согласии с экспериментальным значением ( $3.837 \text{ \AA}$ ) [206].

Энергия связи комплекса  $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$ , вычисленная на уровне MP2/CBS//MP2/L4a\_3+ZPVE, составляет  $0.5$  ккал моль<sup>-1</sup> (энергии мономеров и комплекса приведены в таблице A2 Приложения A), что меньше ранее опубликованного значения ( $0.92$  ккал моль<sup>-1</sup>; MP2/6-311++G(df,pd) [204]). Это вероятнее всего связано с тем, что в предыдущих расчётах [204] не учитывалась поправка на энергию нулевых колебаний и ошибку суперпозиции базисного набора (заметим, что энергия

MP2/CBS//MP2/L4a\_3 составляет 1.0 ккал моль<sup>-1</sup>). С другой стороны, MP2/CBS//MP2/L4a\_3+ZPVE энергия связи в комплексе CH<sub>4</sub>⋯HCN немного ниже, чем энергия связи, вычисленная для комплекса C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>⋯HCN, в котором HCN играет роль донора водорода (0.6 и 0.77 ккал моль<sup>-1</sup>, работы [209] и [199], соответственно). Этот результат выглядит разумно, принимая во внимание тот факт, что метан по сравнению с этаном имеет более низкую поляризуемость и сродство к протону. Стоит отметить, что энергии связи комплекса, полученные в настоящей работе, сравнимы с теми, что были получены для других комплексов 1:1 CH<sub>4</sub>⋯HX (HX = HF, HCl, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S) [207].

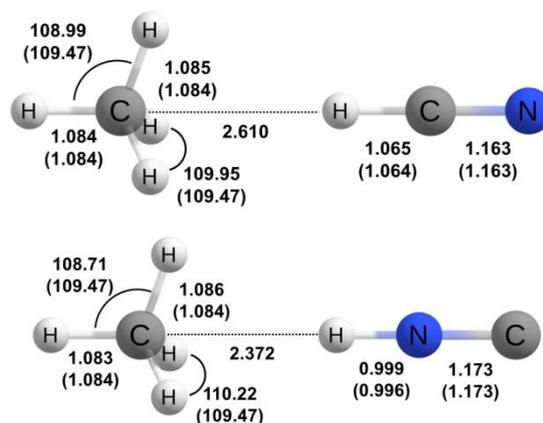


Рисунок 4.2 – Геометрии комплексов 1:1 CH<sub>4</sub>⋯HCN и CH<sub>4</sub>⋯HNC (в обоих случаях группа симметрии – C<sub>3v</sub>), оптимизированные на уровне MP2/L4a\_3. Длины связи указаны в Å, а углы – в градусах (соответствующие параметры для мономеров приведены в скобках).

«Комплексно-индуцированные» сдвиги для колебаний фрагмента HCN комплекса CH<sub>4</sub>⋯HCN, вычисленные на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3, приведены в таблице 4.1 (рассчитанные гармонические частоты, ИК интенсивности и величины указанных сдвигов для комплекса CH<sub>4</sub>⋯HCN представлены в таблице А3 Приложения А). Сравнение экспериментальных и теоретических значений «комплексно-индуцированных сдвигов» показывает, что эти величины находятся в разумном согласии друг с другом. Можно заметить, что «красный» сдвиг валентных С–Н колебаний и «голубой» сдвиг деформационных колебаний HCN довольно часто встречаются в комплексах, в которых HCN выступает как донор водорода (см., например, [44, 99, 106, 199, 208, 210]). Наибольший расчётный «комплексно-индуцированный сдвиг» для вырожденных валентных и вырожденных деформационных колебаний метана составляет –9.5 и +3.0 см<sup>-1</sup>, соответственно (таблица А3 Приложения А). Тот факт, что в области поглощения метана не

наблюдается дополнительных полос поглощения, вероятнее всего, связан с тем, что соответствующие полосы поглощения комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  имеют достаточно низкую интенсивность и перекрываются со сравнительно широкими полосами поглощения мономерного  $\text{CH}_4$  (уширение полос поглощения мономерного  $\text{CH}_4$  возникает из-за неразрешённой колебательно-вращательной структуры этих полос). Таким образом, в результате осаждения газовых смесей  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (3:1:1000; Ng = Ar, Kr Xe) получают твёрдые матрицы, содержащие комплекс 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ , который, вероятнее всего, принимает структуру с симметрией  $\text{C}_{3v}$ , где HCN играет роль донора водорода.

В настоящей работе также теоретически был изучен комплекс 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ . Оптимизированная на уровне MP2/L4a\_3 геометрия этого комплекса, соответствующая группе симметрии  $\text{C}_{3v}$  (HNC выступает донором водорода), представлена на рисунке 4.2 (декартовы координаты комплекса и мономеров приведены в таблице A1 Приложения A). Отметим, что изменения в геометрии мономеров в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  сильнее, чем в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ , что указывает на более сильное взаимодействие в комплексе метана с изоциановодородом. MP2/CBS//MP2/L4a\_3+ZPVE энергия взаимодействия в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  ( $1.0 \text{ ккал моль}^{-1}$ ) больше, чем в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  ( $0.5 \text{ ккал моль}^{-1}$ ); это также указывает на то, что HNC, вероятнее всего, является более сильной кислотой, чем HCN (энергии мономеров и комплекса приведены в таблице A2 Приложения A).

«Комплексно-индуцированные сдвиги» для комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , вычисленные на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3, приведены в таблице 4.1 (рассчитанные гармонические частоты, ИК интенсивности и величины «комплексно-индуцированного сдвига» для комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  представлены в таблице A3 Приложения A). Расчёты на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3 предсказывают сравнительно большой «красный» сдвиг ( $-51.4 \text{ см}^{-1}$ ) для N–H валентных колебаний HNC в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , в то время как для деформационных колебаний HNC предсказан заметный «голубой» сдвиг ( $+40.2 \text{ см}^{-1}$ ), что довольно часто наблюдается для комплексов HNC, в которых эта молекула выступает в качестве донора водорода (см., например, [44, 99, 106, 208]).

Таблица 4.1 – Максимумы полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) валентных и деформационных колебаний HCN (HNC) в комплексах 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  и  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  и мономерах HCN (HNC) и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги», вычисленные на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3 и полученные экспериментально.

Мода колебаний		MP2/L4a_3//MP2/L4a_3	Экспериментальные результаты		
			Ar	Kr	Xe
<b><math>\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}</math></b>					
CH <sub>вал.</sub> (HCN)	мономер	3468.6	3304.7	3299.4	3276.3
	комплекс	3452.0	3289.0	3283.7	3261.1
	сдвиг	-16.6	-15.7	-15.7	-15.2
HCN <sub>деф.</sub>	мономер	729.8	721.0	719.0	718.4
	комплекс	743.2	727.4	728.0	724.8
	сдвиг	+13.4	+6.4	+9.0	+6.4
<b><math>\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}</math></b>					
NH <sub>вал.</sub>	мономер	3821.4	3618.2	3597.9	3577.3
	комплекс	3770.0	3579.7	3577.7	–
	сдвиг	-51.4	-38.5	-20.2	

#### 4.1.2 Радиационно-химические процессы в системах $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$

Радиолиз матриц  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) приводит к убыли полос поглощения мономеров  $\text{CH}_4$  и HCN, димеров HCN, комплекса  $\text{HCN} \cdots \text{H}_2\text{O}$ , а также комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ . В ИК спектрах облучённых матриц наблюдаются новые полосы поглощения, которые соответствуют продуктам радиолиза мономерного  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_3^\bullet$ ; Ar: 606.6, Kr: 601.6, Xe: 598.8  $\text{см}^{-1}$  [203]) и мономерного HCN ( $\text{CN}^\bullet$ ; Ar: 2044.1, Kr: 2041.5, Xe: 2040.1  $\text{см}^{-1}$  и HNC; Ar: 3618.2, 2027.7, 2023.5, 476.0, Kr: 3597.9, 2024.4, 477.2, Xe: 3577.3, 2020.6, 478.4  $\text{см}^{-1}$  [181]).

Дополнительно зарегистрированы относительно слабые (но хорошо различимые) полосы поглощения, которые соответствуют таким соединениям, как  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NC}$ ,  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^\bullet$ , HCNCS,  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$  (рисунок 4.3). Максимумы полос поглощения представлены в таблице 4.2 и находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [168, 172]. Отметим, что все эти молекулы и радикалы содержат два атома углерода и атом азота, и, естественно, они наблюдаются только в тройных системах  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ). В связи с тем, что радиационно-индуцированная подвижность «тяжёлых» продуктов радиолиза мономеров  $\text{CH}_4$  и HCN (радикалов  $\text{CH}_3^\bullet$  и  $\text{CN}^\bullet$ ) маловероятна при 6 К [15], скорее всего можно ожидать, что образование  $\text{C}_2$  нитрилов и иминов происходит напрямую из комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ . Ещё

одним возможным путём радиационно-индуцированных превращений комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  является изомеризация  $\text{HCN}$  в  $\text{HNC}$ , за которой следует дегидрирование.

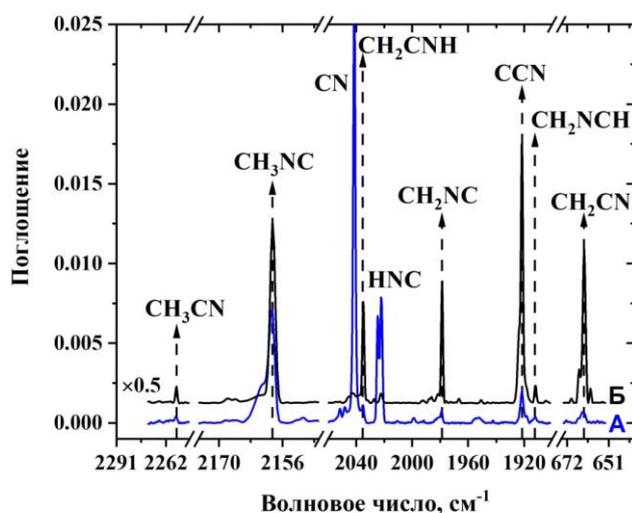


Рисунок 4.3 – Фрагменты ИК спектров облучённых образцов: (А)  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Kr}$  (3:1:1000), поглощённая доза – 300 кГр, (Б)  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Kr}$  (1:1000), поглощённая доза – 220 кГр. Спектр (Б) умножен на 0.5 для лучшего представления.

Отметим, что в ИК спектрах облучённых образцов  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Kr}$  обнаружена новая полоса поглощения с максимумом при  $3579.7$  и  $3577.7 \text{ см}^{-1}$  в Ar и Kr, соответственно. Интенсивность этой полосы существенно уменьшается от Ar к Kr, в то время как в Xe в указанной области ИК спектра не зарегистрировано никаких новых сигналов. Эта область характеристична для валентных N–H колебаний  $\text{HNC}$  [181] (рисунок 4.1). Поскольку при радиоллизе мономерного  $\text{HCN}$  в условиях матричной изоляции может эффективно протекать изомеризация этой молекулы в  $\text{HNC}$  [181], новые полосы поглощения, обнаруженные в Ar и Kr, вероятнее всего, относятся к комплексу 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , который образуется в результате радиационно-индуцированной изомеризации комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ . Это подтверждается разумным согласием между экспериментальными и теоретическими «комплексно-индуцированными сдвигами» для комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  (таблица 4.1). Вероятнее всего, остальные полосы поглощения  $\text{HNC}$  в комплексе не обнаружены из-за их сравнительно низкой интенсивности. Сигналы, отнесённые к валентным колебаниям N–H в комплексе  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , сравнительно слабые (рисунок 4.1), и, согласно расчётам MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3, деформационные колебания  $\text{HNC}$  должны быть примерно ещё в три раза слабее (коэффициенты молярного поглощения с учётом вырождения колебаний

составляют 185 и 561 км моль<sup>-1</sup>, соответственно). Вместе с тем полосы поглощения CH<sub>4</sub> в комплексе CH<sub>4</sub>⋯HNC имеют ещё более низкую ожидаемую интенсивность, чем деформационные колебания HNC (таблица А3 Приложения А) и могут перекрываться с полосами поглощения мономерного метана, что объясняет видимое отсутствие этих полос поглощения в ИК спектре. Таким образом, полосы поглощения с максимумами при 3579.7 и 3577.7 см<sup>-1</sup>, обнаруженные в облучённых матрицах CH<sub>4</sub>/HCN/Ar и CH<sub>4</sub>/HCN/Kr, в настоящей работе предварительно отнесены к комплексу 1:1 CH<sub>4</sub>⋯HNC, в котором метан выступает как акцептор водорода.

Профили накопления CH<sub>3</sub>CN и CH<sub>3</sub>NC в матрицах Ar, Kr и Xe представлены на рисунке 4.4. Относительные концентрации этих соединений были получены делением интегральных интенсивностей наиболее интенсивных полос поглощения (вырожденные деформационные колебания CH<sub>3</sub> и валентные колебания NC, соответственно) на соответствующие коэффициенты молярного поглощения с учётом вырожденности колебаний. Поскольку экспериментальные значения коэффициентов молярного поглощения отсутствуют в литературе, для оценки относительных концентраций использованы расчётные значения, полученные на уровне CCSD/aug-cc-pVTZ [53]: 38 и 145 км моль<sup>-1</sup> для молекул CH<sub>3</sub>CN и CH<sub>3</sub>NC, соответственно.

Как можно заметить из рисунка 4.4, отношение радиационно-химических выходов ацетонитрила и изоацетонитрила сильно зависит от матрицы. На рисунке 4.5 показаны отношения выходов CH<sub>3</sub>CN и CH<sub>3</sub>NC в разных матрицах, определённые из линейных частей начальных участков дозовых кривых (поглощённая доза во всех случаях около 70 кГр). Это отношение растёт в ряду Ar < Kr < Xe. Вероятные причины такого эффекта обсуждаются в следующем разделе.

Таблица 4.2 – Максимумы полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ), обнаруженные в ИК спектрах облучённых образцов  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ). Числа в скобках обозначают максимумы полос поглощения, которые возникают за счёт эффекта «расщепления положения». Отнесение проведено на основе данных, представленных в работах [168, 172].

Соединение	Отнесение	Ar	Kr	Xe
$\text{CH}_3\text{CN}$	CN вал.	2259.1	2255.9	2252.2
	$\text{CH}_3$ d-деф.	1456.9	1440.7	1448.8 (1436.7)
	$\text{CH}_3$ s-деф.	1376.2	1373.7	1371.3
	$\text{CH}_3$ маятн.	1039	1037.2	–
$\text{CH}_3\text{NC}$	NC вал.	2160.7	2158.3	2156.5
$\text{CH}_2\text{CNH}$	CCN а-вал.	2037.5	2035.1	2041.2 ос.
	NH деф.	998.8	997.5	–
	$\text{CH}_2$ веерн.	688.8 ос.	686.8 ос.	–
$\text{CH}_2\text{NCH}$	CNC а-вал.	1914.8	1912.1	1918
$\text{CH}_2\text{CN}^*$	$\text{H}_2\text{CC}$ внеплоск.	664.1	663.4	–
$\text{CH}_2\text{NC}^*$	NC вал.	1981.8	1978.9	–
CHNC	NC вал.	1869.1 (1862.7)	1857.1 ос.	–
CCN <sup>*</sup>	CN вал.	1922.5	1921.7	1922.5
CNC <sup>*</sup>	CNC а-вал.	1457 ос. (1451.5 ос.)	1457 ос. (1450.7 ос.)	1454.8

ос. – очень слабая полоса поглощения.

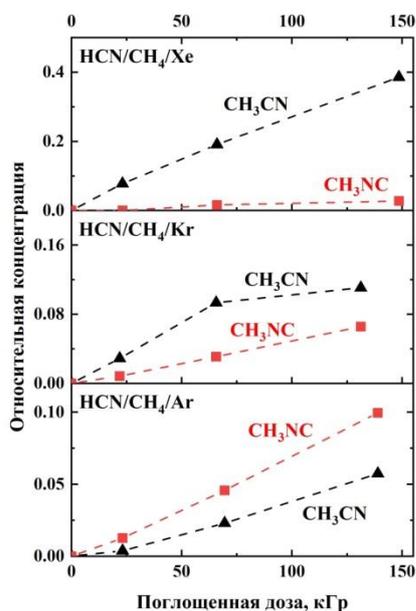


Рисунок 4.4 – Дозовые кривые накопления  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  в образцах  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (3:1:1000;  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ).

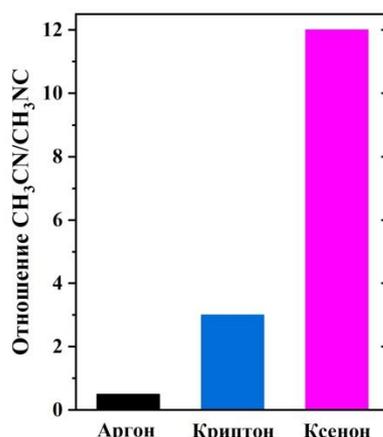


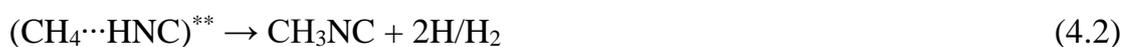
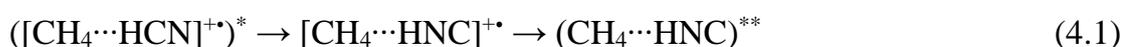
Рисунок 4.5 – Отношение радиационно-химических выходов  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  в образцах  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  (3:1:1000; Ng = Ar, Kr, Xe). Поглощённая доза во всех случаях около 70 кГр.

#### 4.1.3 Анализ радиационно-химических превращений в системах $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$

Как уже было отмечено ранее (см. главу 1), основная часть энергии ионизирующего излучения поглощается матрицей, а изолированные молекулы и комплексы активируются за счёт передачи заряда и возбуждения от матричного материала. Это является ключевым фактором, определяющим влияние матрицы на эффективность и соотношение каналов наблюдаемых радиационно-химических превращений [15].

В исследуемых системах матричный эффект был обнаружен, в первую очередь, для образования молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ : отношение  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{NC}$  увеличивается в ряду  $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ . Эта тенденция, вероятнее всего, связана с тем, что выход  $\text{CH}_3\text{NC}$  уменьшается, а выход  $\text{CH}_3\text{CN}$ , наоборот, увеличивается от Ar к Xe (рисунок 4.4). В случае Xe радиационно-химический выход изоацетонитрила сравнительно маленький, особенно при небольших поглощённых дозах. Этот эффект можно объяснить, по крайней мере качественно, используя соображения о «горячей» ионной химии, протекающей в матрицах твёрдых благородных газов. Наиболее благоприятная ситуация для таких процессов складывается в матрице Ar из-за большей величины избыточной энергии, которую может получить катион-радикал изолированной молекулы или комплекса в результате передачи заряда (разность ЭИ изолированной молекулы или комплекса и матрицы больше) и меньшей эффективности релаксации «горячих» катион-радикалов [211]. ЭИ HCN и  $\text{CH}_4$  сравнительно высоки: 13.6 и 12.6 эВ, в то время как ЭИ атомов Ar, Kr и Xe в газовой фазе составляют 15.75, 14.0 и 12.1 эВ,

соответственно [212]. Основываясь на этом, можно предположить, что перенос положительного заряда с матрицы на комплекс  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ , скорее всего, может протекать в Ar, не очевиден в Kr и практически невероятен в Xe. Таким образом, наблюдаемая тенденция, вероятнее всего, объясняется значимым вкладом «горячих» ионных каналов в образование  $\text{CH}_3\text{NC}$ . Вполне вероятно, что  $\text{CH}_3\text{NC}$  может получаться через промежуточное формирование комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  без стабилизации этого комплекса (реакции 4.1 и 4.2). Также можно предположить, что дополнительные количества изоацетонитрила в Ar, по-видимому, получаются из стабилизированного комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  (реакция 4.3), поскольку эффективность образования  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  зависит от матрицы сходным образом.



Говоря об ацетонитриле (важнейший продукт радиолиза в Xe), отметим, что эта молекула, вероятнее всего, образуется в результате эволюции нейтральных возбуждённых состояний исходного комплекса, которые заселяются в результате передачи возбуждения от матрицы (реакция 4.4).



В этом процессе ацетонитрил может получаться в возбуждённом состоянии, которое впоследствии может релаксировать в основное состояние  $\text{CH}_3\text{CN}$  или превращаться в изоацетонитрил (реакция 4.5; см. работу [172]). Можно заметить, что в общем случае эффективность процесса релаксации избыточной энергии (тушения возбуждённых состояний), приводящего к стабилизации ацетонитрила, должна увеличиваться от Ar к Xe из-за увеличения поляризуемости матрицы и более сильного взаимодействия возбуждённой молекулы со средой [12].



Кроме того, можно предположить, что образование ацетонитрила в Ar может происходить путём изомеризации  $\text{CH}_3\text{NC}$  при более высоких поглощённых дозах (реакция 4.6). Отметим, что ранее сообщалось об изомеризации  $\text{CH}_3\text{NC}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  под действием УФ излучения (253.7 нм) в газовой фазе [213, 214]. Вместе с тем, возможно образование колебательно-возбуждённой молекулы изоацетонитрила в

основном электронном состоянии при радиолизе матрицы рентгеновским излучением, которая также может перегруппировываться в ацетонитрил (см. [215] и ссылки там же).



Альтернативное объяснение наблюдаемого матричного эффекта может быть связано с эффектом размера матричной клетки, который подразумевает ориентационную релаксацию  $\text{CN}^*$  радикалов, образованных в первичных процессах. Можно предположить, что большой размер матричной клетки в ксеноне будет благоприятствовать такой релаксации, ведущей к образованию  $\text{CH}_3\text{CN}$  как наиболее термодинамически-стабильного продукта радиолиза. В матрице Хе с помощью ИК и ЭПР спектроскопии действительно наблюдалось сравнительно быстрое вращение  $\text{CN}^*$  радикалов при 6 К, однако предложенное объяснение неспособно обосновать различие результатов в Ar и Kr, поскольку в обеих этих матрицах вращение  $\text{CN}^*$  радикалов «выморожено» при 6 К [181].

Также можно предположить, что изоацетонитрил должен получаться через нейтральные возбуждённые состояния исходного комплекса (реакция 4.7), но, учитывая наблюдаемый матричный эффект, этот канал, скорее всего, должен быть незначительным по сравнению с каналом образования ацетонитрила.



В отличие от сигналов  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ , полосы поглощения  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^*$ ,  $\text{CHNC}$ ,  $\text{CCN}^*$  и  $\text{CNC}^*$  в ИК спектре становятся достаточно интенсивными только при довольно продолжительных облучениях, что типично для продуктов, получающихся в результате вторичных радиационно-индуцированных реакций. Профили накопления этих соединений в экспериментах  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$  находятся в хорошем согласии с дозовыми кривыми, полученными в экспериментах с матрицами  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) [168, 172]. Это позволяет предположить, что дальнейшая радиационно-индуцированная эволюция  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ , приводящая к образованию  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}^*$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}$ ,  $\text{CHNC}$ ,  $\text{CCN}^*$  и  $\text{CNC}^*$  в системах  $\text{CH}_4/\text{HCN}/\text{Ng}$ , должна осуществляться таким же образом, как это описывается в главе 3. Все указанные продукты должны получаться в результате изомеризации или дегидрирования  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  (детальный механизм этих превращений обсуждается в работах [168, 172]).

В заключение этого раздела стоит обсудить влияние матрицы на процесс изомеризации комплекса ( $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ ). Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что интенсивность полосы поглощения, отнесённой к комплексу  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , существенно снижается от Ar к Kr, в то время как в Xe не удалось обнаружить заметных сигналов в этом регионе ИК спектра. Это может указывать на то, что в образовании комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$  значимую роль играют «горячие» ионные каналы (реакции 4.8 и 4.9). Наблюдаемое влияние матрицы в определённой степени подобно матричному эффекту в образовании  $\text{CH}_3\text{NC}$ , который обсуждался ранее в этом разделе.



Таким образом, общая схема радиационно-химических превращений комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$ , приводящих к образованию  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ , может быть представлена следующей схемой:

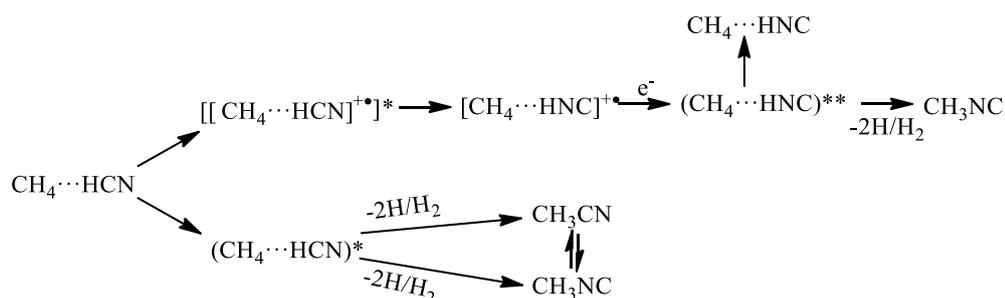


Рисунок 4.6 – Предложенная схема радиационно-химических превращений комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  в матрицах твёрдых благородных газов (Ar, Kr и Xe).

Таким образом, результаты, рассмотренные в этом разделе, демонстрируют достаточно эффективное образование  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  при радиоллизе комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  в условиях матричной изоляции. Кроме того, матрица существенно влияет на относительную эффективность образования ацетонитрила и изоацетонитрила из исходного комплекса: основным продуктом в Ar является  $\text{CH}_3\text{NC}$ , а в Xe –  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Отметим, что в данном случае связь углерод-азот уже существует в молекуле прекурсора (HCN), что отличает радиационную химию, обсуждаемую в этом разделе от химии, которая будет проанализирована в следующем разделе – образование

$C_2$  азотсодержащих соединений из комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ , т.е. формирование связи углерод-азот в результате радиолиза.

## 4.2 Комплекс $C_2H_2 \cdots NH_3$

### 4.2.1 Спектроскопия комплекса $C_2H_2 \cdots NH_3$

Имеющиеся экспериментальные [216] и теоретические [217–222] данные явно указывают на то, что основная структура комплекса может быть представлена как симметричный волчок с симметрией  $C_{3v}$ , в которой ацетилен выступает как донор протона ( $HCCN \cdots NH_3$ ). Руководствуясь этими данными, мы сосредоточились на оптимизации именно этой структуры на уровне CCSD(T)/L2a\_3 (оптимизированная геометрия представлена на рисунке 4.7; декартовы координаты комплекса и мономеров приведены в таблице Б1 Приложения Б). Образование комплекса приводит к небольшим изменениям геометрии молекул ацетилена и аммиака: длины связей  $C \equiv C$  и  $C-N$  (рядом с  $NH_3$ ) в  $C_2H_2$  немного увеличиваются, другая  $C-N$  связь в ацетиле и  $N-H$  связи в аммиаке практически не меняются, а угол  $HNH$  немного уменьшается, что согласуется с результатами предыдущих CCSD(T) расчётов [217, 221]. Вычисленное межмолекулярное расстояние  $C-N \cdots N$  (2.282 Å) удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными (2.33 Å) [216]. Энергия межмолекулярной связи в комплексе (с учётом ZPVE) составляет 2.51 ккал моль<sup>-1</sup>, что также хорошо согласуется с имеющимися теоретическими [217, 218, 221, 222] и экспериментальными данными [218, 223, 224] (энергии мономеров и комплекса приведены в таблице Б2 Приложения Б). Рассчитанные гармонические частоты, ИК интенсивности и величины «комплексно-индуцированного сдвига» для комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$  представлены в таблице Б3 Приложения Б (сдвиги для отдельных колебательных мод указаны в таблице 4.3) и находятся в согласии с данными предыдущих расчётов на уровне CCSD(T) [217]. Согласно проведённым в указанной работе расчётам, для антисимметричных валентных колебаний  $CH$  наблюдается «красный комплексно-индуцированный сдвиг», а для антисимметричных деформационных  $CH$  колебаний ацетилена и симметричных деформационных  $NH$  колебаний аммиака, наоборот, наблюдается «голубой» сдвиг, что согласуется со сдвигами, наблюдаемыми в газовой фазе [218, 223, 225] (см. таблицу 4.3). Расчётная гармоническая частота симметричного колебания  $CC$  в комплексе составляет 1993.4 см<sup>-1</sup> (таблица Б3 Приложения Б) и

находится в хорошем согласии с результатами газофазных экспериментов ( $1961\text{ см}^{-1}$ ) [217] и данными матричной изоляции ( $1960\text{ см}^{-1}$ ) [226], если принять во внимание влияние ангармонизма колебаний. Единственное различие между теорией и экспериментом обнаружено для вырожденных деформационных колебаний NH в  $\text{NH}_3$ : экспериментальный сдвиг составляет около  $+4\text{ см}^{-1}$  («голубой» сдвиг) [227], в то время как расчёты предсказывают небольшой «красный» сдвиг около  $-0.5\text{ см}^{-1}$  относительно полосы поглощения мономера аммиака (таблица Б3 Приложения Б). Заметим, что в литературе ранее наблюдались небольшие расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями «комплексно-индуцированного сдвига» для отдельных мод ряда межмолекулярных комплексов [44].

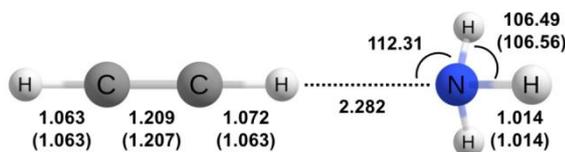


Рисунок 4.7 – Геометрия комплекса 1:1  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$  (группа симметрии  $\text{C}_{3v}$ ), оптимизированная на уровне CCSD(T)/L2a\_3. Длины связи указаны в Å, а углы – в градусах (соответствующие параметры для мономеров приведены в скобках).

В ИК спектрах (рисунок 4.8) необлучённых матриц  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) наблюдаются интенсивные полосы поглощения изолированных молекул ацетилена [36, 228] и аммиака (у полос поглощения аммиака наблюдаются сателлиты из-за вращения  $\text{NH}_3$  в матрице) [229, 230] и сравнительно слабые сигналы  $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$  [36, 228] и  $(\text{NH}_3)_n$  [231]. Кроме того, обнаружены сигналы воды и аммиака (типичные ИК активные атмосферные примеси [48]) и относительно малоинтенсивные полосы поглощения комплексов  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  [232] и  $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  [233–235].

Однако в тройной системе  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$  появляются дополнительные полосы поглощения, которые отсутствуют в соответствующих двойных системах  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ng}$  и  $\text{NH}_3/\text{Ng}$  (рисунок 4.8). Максимумы этих полос поглощения представлены в таблице 4.3. В случае Ar, данные, полученные в этой работе, находятся в хорошем согласии с предыдущими результатами для аргоновой матрицы ( $3170, 1003$  и  $823\text{ см}^{-1}$ ) [226]. Указанные полосы поглощения ранее [226] были отнесены к комплексу 1:1  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$  на основании зависимости их интенсивности от концентрации ацетилена и аммиака в матрице. В Kr и Xe наблюдаются похожие полосы поглощения, максимумы которых хорошо согласуются с данными в Ar, учитывая «матричный сдвиг». Отметим, что в Kr и

Хе мы также зарегистрировали полосы поглощения с максимумами при 1014.2 (и плечо на 1016.5  $\text{см}^{-1}$ ) и 1012.9  $\text{см}^{-1}$  в Kr и Хе, соответственно (обозначены как С на рисунке 4.8), в то время как в аргоне похожих полос поглощения не обнаружено. Эти полосы поглощения отсутствуют в ИК спектрах необлучённых образцов  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ng}$  и  $\text{NH}_3/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Kr}$  или Хе). В Хе установлена корреляция между интенсивностью полосы поглощения С и полос поглощения комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ , что может указывать на то, что полоса поглощения С также может принадлежать этому комплексу. С другой стороны, в Kr такой корреляции не найдено, что не подтверждает такое отнесение. Отметим, что, исходя из полученных данных, нельзя однозначно исключить того, что полоса поглощения С в Kr может принадлежать комплексам  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$  более сложного состава (т.е. 1:2, 2:1 и т.д.). Однако, отсутствие явных полос поглощения, похожих на сигнал С, в других областях ИК спектра ставит под сомнение предложенное объяснение, так что в данном случае вопрос остаётся открытым.

Анализ экспериментально наблюдаемых «комплексно-индуцированных сдвигов» (таблица 4.3) показывает, что для антисимметричных валентных и деформационных колебаний СН ацетилена наблюдаются значимый «красный» (103.0–121.6  $\text{см}^{-1}$ ) и «голубой» (76.4–81.8  $\text{см}^{-1}$ ) сдвиги, соответственно. «Голубой» сдвиг (28.9–30.4  $\text{см}^{-1}$ ) также наблюдается и для симметричных деформационных NH колебаний аммиака. Похожие сдвиги наблюдаются и в случае комплекса  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$  в аргоновой матрице (таблица 4.3). Эти значения находятся в удовлетворительном согласии с результатами CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3 расчётов и сдвигами, которые получены в газофазных экспериментах (таблица 4.3). Самое большое различие между сдвигами в матрице и газовой фазе наблюдается для антисимметричных СН колебаний ацетилена: сдвиги в матрице примерно на 40–60 % превосходят сдвиги в газовой фазе, и эта разница снижается от Ag к Хе. По-видимому, такое различие отражает влияние матрицы на электронную и молекулярную структуру комплекса: в Хе матричная клетка имеет наибольший объём среди использованных матриц, поэтому должна в наименьшей степени возмущать структуру  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$  комплекса, что согласуется с наименьшей разницей сдвигов в матрице и в газовой фазе для Хе (таблица 4.3).

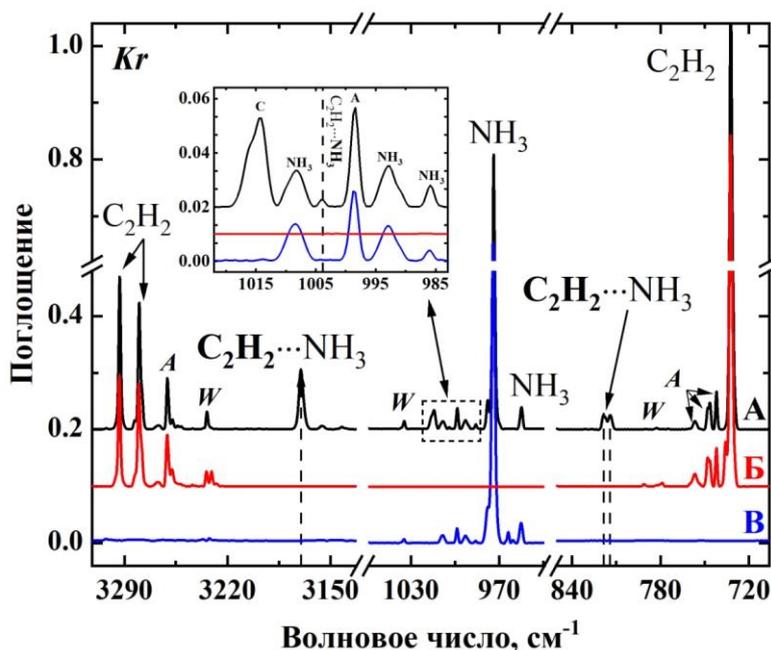


Рисунок 4.8 – Фрагменты ИК спектров необлучённых образцов:  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Kr}$  1:3:1000 (А),  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{Kr}$  1:1000 (Б),  $\text{NH}_3/\text{Kr}$  3:1000 (В). Полоса поглощения с максимумом при  $1014.2\text{ см}^{-1}$  и «плечо» на  $1016.1\text{ см}^{-1}$  обозначены как С (см. текст). Полосы поглощения ассоциатов  $(^{12}\text{C}_2\text{H}_2)_n$  и  $(\text{NH}_3)_n$  обозначены как «А», а комплексов  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  – как «W».

Кроме того, обнаружены новые относительно слабые полосы поглощения в областях частот симметричных валентных СН, СС и деформационных СН колебаний, которые также были отнесены к комплексу ацетилена с аммиаком; это отнесение подтверждается экспериментами с изотопным замещением (таблица 4.3). Поскольку соответствующие колебания мономерного ацетилена неактивны в ИК спектре, и в литературе не обнаружено данных спектроскопии КР для молекул ацетилена в условиях матричной изоляции, для оценки «комплексно-индуцированных сдвигов» использованы данные КР спектроскопии для газовой фазы [236] (см. таблицу 4.3).

Таблица 4.3 – Положения максимумов полос поглощения  $C_2H_2$ ,  $NH_3$  и комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ , величины соответствующих «комплексно-индуцированных сдвигов» ( $cm^{-1}$ ) в матрицах Ar, Kr и Xe, а также предсказанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3. Курсивом отмечены полосы поглощения, возникающие за счёт эффекта «расщепления положения». Невозмущённые положения полосы антисимметричных валентных колебаний ацетилена [237] и рассчитанный от данного положения «комплексно-индуцированный сдвиг» приведены в круглых скобках. Для оценки сдвигов в случае ИК неактивных мод ацетилена использованы данные спектроскопии КР в газовой фазе [236] (и значения, и соответствующие сдвиги приведены в квадратных скобках).

Мода колебаний	$^{12}C_2H_2$									Газовая фаза	$^{13}C_2H_2$			CCSD(T)/L2a_3//CCSD(T)/L2a_3		
	Ar			Kr			Xe				Ar			$^{12}C_2H_2/NH_3$	$^{13}C_2H_2/NH_3$	
	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг		Сдвиг	Мономер	Комплекс	Сдвиг	Сдвиг	Сдвиг
<b><math>C_2H_2</math></b>																
$CH_{a-вал.}$	3302.6 <sup>a</sup> 3288.9 <sup>a</sup> (3294.4)			3293.2 <sup>a</sup> 3280.0 <sup>a</sup> (3286.8)			3280.1 <sup>a</sup> 3266.5 <sup>a</sup> (3274.9)				-75.1 <sup>6,e</sup>	3285.0	3159.5	-125.5	-91.6	-94.7
$CH_{a-деф.}$		822.9 <i>821.4пл.</i> 817.9	+81.1		818.7 <i>817.4пл.</i> 814.2	+81.8		809.5пл. 807.3 804.0	+76.4		+66 <sup>e</sup>		820.2 <i>818.5пл.</i> 815.2	+80.2	+91.0	+90.6
$CH_{c-вал.}$	[3372.8]	3353.0	[-19.8]	[3372.8]	3341.5	[-31.3]	[3372.8]	3327.4	[-45.4]		-	[3347.7]	3333.2	[-14.5]	-27.6	-25.6
$CC_{вал.}$	[1974.3]	1962.3	[-12.0]	[1974.3]	1958.0	[-16.3]	[1974.3]	1953.9	[-20.4]		-	[1910.7]	1900.2	[-10.5]	-7.3	-6.2
$CH_{c-деф.}$	[612.9]	641.1 638.4	[+25.5]	[612.9]	635.4	[+22.5]	[612.9]	632.1	[+19.2]		-	[603.9]	633.9 631.3	[+27.4]	+31.6	+33.2
<b><math>NH_3</math></b>																
$NH_{c-деф.}$	974.6	1003.5	+28.9	973.8	1004.2	+30.4	971.5	1000.5	+29.0		+50 <sup>e</sup> +34.5 <sup>c</sup>	974.6	1003.5	+28.9	+32.3	+32.3

<sup>a</sup> Ферми-резонанс с комбинационной модой  $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$  (в системе  $^{13}C_2H_2/NH_3/Ar$  Ферми-резонанса не обнаружено); <sup>b</sup> [225]; <sup>c</sup> [218];

<sup>d</sup> [223]. пл. – плечо полосы поглощения.

Как можно заметить из таблицы 4.3, экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими предсказаниями: наилучшее согласие наблюдается в случае матрицы Ar, которая должна давать более близкие к газовой фазе значения по сравнению с более поляризуемыми матрицами Kr и Xe. Стоит отметить, что для вырожденных деформационных, симметричных валентных и вырожденных валентных колебательных мод аммиака не наблюдается дополнительных полос поглощения, которые можно было бы отнести к рассматриваемому комплексу, что, вероятнее всего, связано с относительно небольшими «комплексно-индуцированными сдвигами» этих колебательных мод (таблица Б3 Приложения Б). В этих условиях дополнительные полосы поглощения могут маскироваться интенсивными полосами поглощения мономерного аммиака и сателлитами, возникающими в результате вращения  $\text{NH}_3$  [229, 230].

В заключение отметим, что соосаждение тройной смеси  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) приводит к эффективному образованию 1:1  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$  комплекса, который принимает структуру симметричного волчка с ацетиленом, выступающим в качестве донора протона (группа симметрии –  $\text{C}_{3v}$ ). По грубой оценке, основанной на интегральной интенсивности антисимметричных деформационных СН колебаний ацетилена с учётом расчётных коэффициентов молярного поглощения (140.7 и 178.2 км моль<sup>-1</sup> для ацетилена связанного и несвязанного в комплекс с аммиаком, соответственно; таблица Б3 Приложения Б), примерно 4, 8 и 19 % ацетилена уходит на образование  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$  комплекса в Ar, Kr и Xe при оптимальных условиях осаждения газовой смеси.

#### 4.2.2 Радиационно-химические превращения в системах $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$

Облучение матриц  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ng}$  рентгеновским излучением приводит к разложению изолированных молекул и ассоциатов и образованию продуктов радиолиза. Полосы поглощения  $\text{C}_2\text{H}^\bullet$  радикала [184] (а также  $\text{C}_2\text{H}^-$  в Ar [238] и  $\text{C}_2 \cdots \text{Xe}$  в Xe [239]), обнаруженные в облучённых матрицах, соответствуют основным продуктам радиолиза мономерного ацетилена [184], в то время как частицы  $\text{NH}_2^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^-$  и  $\text{NH}$  [240–243] возникают в результате радиолиза молекул аммиака [51]. Кроме того, обнаружены сигналы  $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$  радикалов [244] и различных  $\text{C}_4$  соединений [239]; а также  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CCO}$ ,  $\text{H}_2\text{CCO}-\text{H}_2$ ,  $\text{HCCO}^\bullet$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  [245–249], которые возникают в результате

радиолиза  $(C_2H_2)_2$ ; [184]  $C_2H_2 \cdots H_2O$ ; [49]  $(NH_3)_2$  и  $NH_3 \cdots H_2O$  ассоциатов, соответственно (поскольку соответствующие полосы поглощения также были зафиксированы в облучённых матрицах  $C_2H_2/Ng$  и  $NH_3/Ng$ ). Также обнаружены сигналы катионов  $Ng_2H^+$  [250]. В дополнение к этим полосам поглощения, в ИК спектрах облучённых матриц  $C_2H_2/NH_3/Ng$  (рисунок 4.9 и таблица 4.4) найдены сигналы таких соединений, как  $CH_3NC$ ,  $CH_2CNH$ ,  $CH_2NCH$ ,  $CH_2NC^*$ ,  $CCN^*$ ,  $CNC^*$  и  $CN^*$  [168, 172]. Эксперименты с изотопным замещением подтвердили образование  $CH_3NC$ : в ИК спектре облучённого образца  $^{13}C_2H_2/NH_3/Ar$  обнаружена полоса поглощения с максимумом при  $2123.3\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $^{13}CH_3N^{13}C$ . Отметим, что эти соединения содержат как углерод, так и азот, что явно указывает на их образование в результате радиолиза комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ .

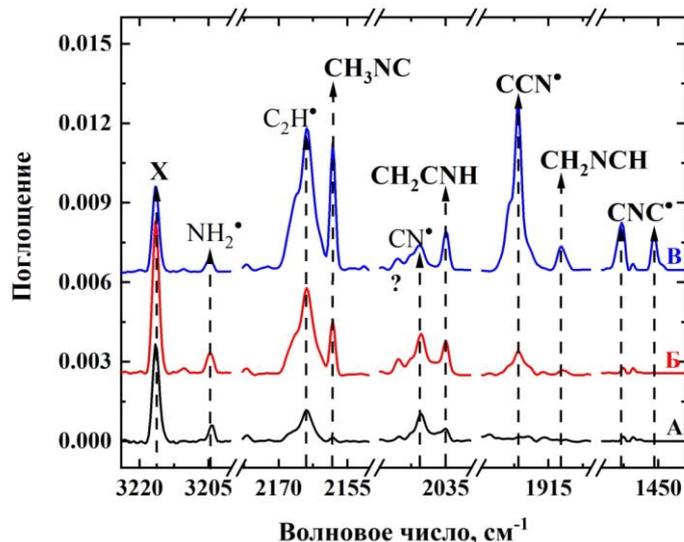


Рисунок 4.9 – Фрагменты ИК спектров образца  $^{12}C_2H_2/NH_3/Kr$  1:3:1000, облучённого до дозы 35 (А), 130 (Б) и 400 кГр (В). Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при  $3216.4\text{ см}^{-1}$  обозначена как **Х** (см. текст). Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при  $2045.5\text{ см}^{-1}$  обозначена вопросительным знаком.

Анализ профилей накопления основных «синтетических» продуктов радиолиза исследуемого комплекса (рисунок 4.10) демонстрирует, что  $CH_2CNH$  образуется при средних конверсиях исходного комплекса, в то время как  $CH_3NC$  в значимых количествах накапливается только при сравнительно большой степени конверсии комплекса (более 30–50 %). Нитрилы  $CH_2NCH$ ,  $CH_2NC^*$ ,  $CCN^*$  и  $CNC^*$  обнаруживаются только при больших поглощённых дозах (рисунок 4.9). Это наблюдение указывает на то,

что  $\text{CH}_3\text{NC}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^*$ ,  $\text{CCN}^*$  и  $\text{CNC}^*$  (и, вероятно,  $\text{CN}^*$ ), скорее всего, преимущественно образуются в результате вторичных и «третичных» реакций, рассмотренных в главе 3 (см. [168, 172]). Насыщение профиля накопления  $\text{CH}_3\text{NC}$  в Kr на длительных временах облучения, вероятнее всего, свидетельствует о радиационно-индуцированном разложении изоацетонитрила при продолжительном радиоллизе.

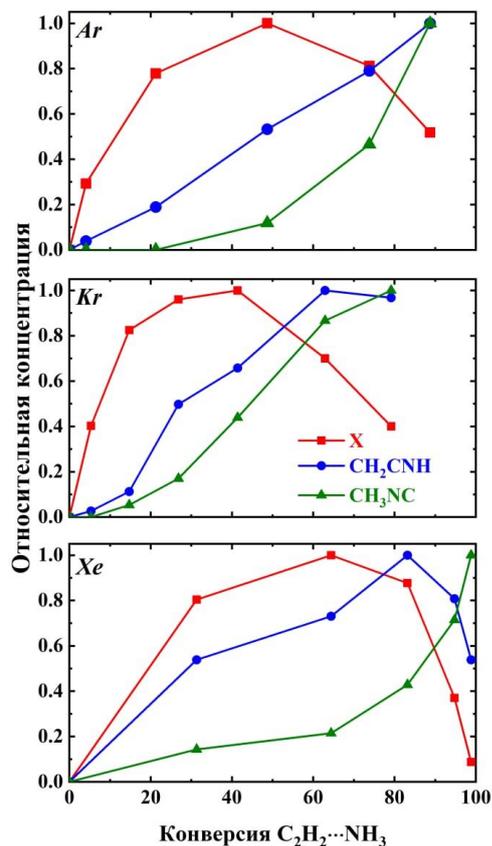


Рисунок 4.10 – Профили накопления  $\text{CH}_2\text{CNH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NC}$  и соединения **X** в матрицах Ar, Kr и Xe (см. текст).

Кроме того, был зарегистрирован ряд неидентифицированных полос поглощения (таблица 4.4). Следующий раздел посвящён идентификации ранее неизвестной полосы поглощения, отмеченной в этой работе как **X**, максимумы которой соответствуют  $3221.5$ ,  $3216.4$  и  $3214.3 \text{ см}^{-1}$  в Ar, Kr и Xe (рисунок 4.9). Как следует из рисунка 4.10, соответствующие полосы поглощения демонстрируют качественно похожее поведение в исследуемых матрицах.

4.2.3 Идентификация комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^*$ 

Кинетические профили соединения **X** (рисунок 4.10), обнаруженного в этой работе и наблюдаемого только при одновременном наличии в матрице как ацетилена, так и аммиака, демонстрируют сравнительно быстрое накопление, за которым следует спад концентрации при больших поглощённых дозах, что типично для интермедиата, возникающего в результате первичных радиационно-индуцированных превращений комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ . В системе  $^{13}C_2H_2/NH_3/Ar$  также найдена похожая полоса поглощения с аналогичным кинетическим поведением, что свидетельствует об изотопном сдвиге  $-12.6 \text{ см}^{-1}$  при замещении обоих атомов  $^{12}C$  на  $^{13}C$  в ацетилене (рисунок 4.11). Такой сдвиг явно указывает на то, что эта полоса поглощения должна принадлежать валентным колебаниям  $CN$ , а сравнительно большое значение частоты максимума полосы поглощения указывает на то, что углерод, скорее всего, находится при тройной связи ( $\equiv CN$  валентные колебания).

Таблица 4.4 – Максимумы полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ), обнаруженные в ИК спектрах облучённых образцов  $^{12}C_2H_2/NH_3/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr, \text{ or } Xe$ ). Предварительные отнесения выделены курсивом.

Отнесение проводилось на основе данных, опубликованных в работах [168, 172].

Соединение	Отнесение	$^{12}C_2H_2/NH_3$			$^{13}C_2H_2/NH_3$
		Ar	Kr	Xe	Ar
$CH_3NC$	<i>NC вал.</i>	2160.7	2158.3	2163.3	2123.3
$CH_2CNH$	<i>CCN а-вал.</i>	2037.4	2034.8	2040.4	–
$CH_2NCH$	<i>CNC а-вал.</i>	1914.5 ос.	1912.2 ос.	1919.6 ос.	–
$CH_2NC^*$	<i>NC вал.</i>	1981.7 ос.	1978.6 ос.	1981.5 ос. 1979.3 ос. 1976.3 ос.	–
$CCN^*$	<i>CCN а-вал.</i>	–	1923.4 1921.6	–	–
$CNC^*$	<i>CNC а-вал.</i>	1451.7 ос.	1458.2 1450.9	1453.6 ос.	–
$CN^*$	<i>CN вал.</i>	2046.8 2043.9	2041.1	–	–
Неидентифицированные полосы поглощения		3226.6	2045.5	2156.5	1668.7
		799.5	793.0	2034.9	1365.7
			786.7	2032.6	947.0
					943.3
					791.4
				787.8	
				565.5	
				485.1	

ос. – очень слабая полоса поглощения.

Как было отмечено ранее, наиболее важным первичным радиационно-индуцируемым процессом для ацетилена [184] и аммиака [51] является отщепление атома водорода, приводящее к образованию радикалов  $C_2H^\bullet$  и  $NH_2^\bullet$ , соответственно. Таким образом, логично предположить, что сигналу **X** отвечает радикал-молекулярный комплекс, возникающий в результате дегидрирования исходного комплекса, а именно,  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  или  $C_2H^\bullet \cdots NH_3$ . Образование комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  ( $-26.6$  ккал моль $^{-1}$ ) из радикал-молекулярной пары  $C_2H^\bullet + NH_3$  намного выгоднее термодинамически, чем образование комплекса  $C_2H^\bullet \cdots NH_3$  ( $-5.5$  ккал моль $^{-1}$ ) [251]. Изомеризация  $C_2H^\bullet \cdots NH_3 \rightarrow C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  требует преодоления барьера величиной  $3.8$  ккал моль $^{-1}$ ; соответствующее этому барьеру переходное состояние находится на  $1.7$  ккал моль $^{-1}$  по энергии ниже, чем пара  $C_2H^\bullet + NH_3$ . Это может указывать на то, что эта пара, вероятнее всего, преобразовывается в комплекс  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  без стабилизации промежуточного комплекса  $C_2H^\bullet \cdots NH_3$ . С энергетической точки зрения этому процессу может способствовать то, что  $C_2H^\bullet$  радикал, образующийся в результате дегидрирования ацетилена, может получаться в возбуждённом состоянии, что должно упростить рассматриваемую реакцию. Заметим, что в полученных ИК спектрах не найдено явных признаков наличия комплекса  $C_2H^\bullet \cdots NH_3$  в исследуемых матрицах. Кроме того, отметим, что соосаждение смеси  $NH_3/Ag$  и пропущенной через разряд смеси  $H_2O/Ag$  (источник  $OH^\bullet$  радикалов) приводит к образованию комплекса  $H_2O \cdots NH_2^\bullet$ , а не комплекса  $OH^\bullet \cdots NH_3$  [252]. Квантово-химические расчёты [251] показывают, что образование комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  из пары  $C_2H_2 + NH_2^\bullet$  происходит безбарьерно, в то время как для превращения комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  в транс- $CHCHNH_2^\bullet$  радикал и комплекс  $C_2H^\bullet \cdots NH_3$  требуется затратить  $8.2$  и  $24.9$  ккал моль $^{-1}$ , соответственно. Таким образом, можно предположить, что сравнительно высокие барьеры препятствуют образованию соответствующих продуктов из радикал-молекулярной пары  $C_2H_2 + NH_2^\bullet$  при низких температурах. Тем не менее, убить сигнала комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  при больших поглощённых дозах явно указывает на его расходование во вторичных процессах, что также согласуется с образованием различных нитрилов (рисунок 4.9). Таким образом, с точки зрения ожидаемого механизма, можно предположить, что комплекс  $C_2H_2 \cdots NH_2^\bullet$  должен появляться в исследуемых системах и, скорее всего, он соответствует полосе поглощения **X**.

Квантово-химические расчёты на уровне UCCSD(T)/L2a\_3 обнаруживают один минимум на ППЭ, соответствующий структуре с симметрией  $C_{2v}$ , в которой ацетилен выступает донором протона (рисунок 4.12; декартовы координаты комплекса и мономеров приведены в таблице Б1 Приложения Б). Это результат полностью согласуется с имеющимися литературными данными [251]. Молекула ацетилена подвергается небольшим искажениям в результате образования комплекса с  $NH_2^{\bullet}$  радикалом, похожим на те, что наблюдались в случае комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ , в то время как угол HNH в радикале амидогена немного увеличивается (длина связи N–H практически не меняется; рисунок 4.12). Рассчитанное межмолекулярное расстояние C–H $\cdots$ N составляет 2.319 Å и немного больше, чем межмолекулярное расстояние в комплексе  $C_2H_2 \cdots NH_3$  (2.282 Å), что указывает на более слабое межмолекулярное взаимодействие. Действительно, UCCSD(T)/CBS+ZPVE энергии связи в комплексах  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$  и  $C_2H_2 \cdots NH_3$  составляют 1.90 и 2.51 ккал моль $^{-1}$  (см. таблицу Б2 Приложения Б). Отметим, что аналогичное уменьшение энергии связи от  $NH_3$  к  $NH_2^{\bullet}$  ранее наблюдалось в случае комплексов этих соединений с водой [252]. Рассчитанные гармонические частоты, ИК интенсивности и величины «комплексно-индуцированного сдвига» для комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$  представлены в таблице 4.5.

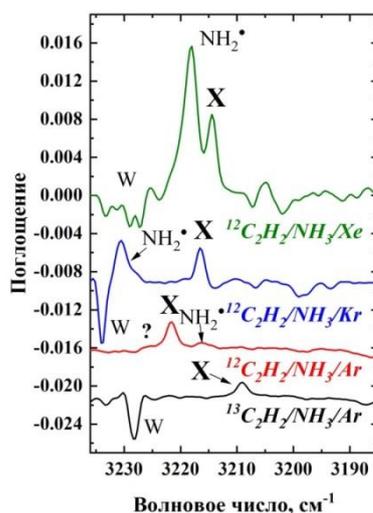


Рисунок 4.11 – Фрагменты разностных ИК спектров образцов  $^{12}C_2H_2/NH_3/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr$  или  $Xe$  1:3:1000) и матрицы  $^{12}C_2H_2/NH_3/Ar$  (1:3:1000). Сигналы комплексов  $^{12}C_2H_2 \cdots H_2O$  и  $NH_3 \cdots H_2O$  отмечены как «W». Неидентифицированная полоса поглощения с максимумом при 3226.6  $cm^{-1}$  обозначена вопросительным знаком. Сигнал  $NH_2^{\bullet}$  радикала не может быть зарегистрирован в ИК спектре образца  $^{12}C_2H_2/NH_3/Ar$  (1:3:1000) из-за сравнительно низкой концентрации  $NH_3$  в необлучённой матрице и небольшой дозы.

Таблица 4.5 – Неотмасштабированные гармонические частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК интенсивности ( $\text{км моль}^{-1}$ , приведены в скобках с учётом вырожденности колебаний) для  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^*$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^*$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{NH}_2^*$ , вычисленные на уровне UCCSD(T)/L2a\_3//UCCSD(T)/L2a\_3, и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги». Курсивом обозначены неприводимые представления соответствующих колебательных мод.

Мода колебаний	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2$		$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$		$\text{NH}_2^*$		$^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^*$		Сдвиг	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_2^*$		Сдвиг
Межмол.							61.0 (25.5)	<i>B<sub>2</sub></i>		60.1 (24.6)	<i>B<sub>2</sub></i>	
Межмол.							76.8 (30.2)	<i>B<sub>1</sub></i>		75.2 (28.7)	<i>B<sub>1</sub></i>	
Межмол.							119.9 (1.4)	<i>A<sub>1</sub></i>		118.3 (1.3)	<i>A<sub>1</sub></i>	
Межмол.							171.6 (24.9)	<i>B<sub>2</sub></i>		169.7 (25.8)	<i>B<sub>2</sub></i>	
Межмол.							226.3 (118.3)	<i>B<sub>1</sub></i>		225.2 (119.9)	<i>B<sub>1</sub></i>	
CH <i>s</i> -деф.	591.8 (0.0)	<i>Π<sub>u</sub></i>	582.9 (0.0)	<i>Π<sub>u</sub></i>			619.1 (7.8)	<i>B<sub>1</sub></i>	+27.3	611.4 (7.2)	<i>B<sub>1</sub></i>	+28.5
							619.8 (9.8)	<i>B<sub>2</sub></i>	+28.0	612.1 (9.3)	<i>B<sub>2</sub></i>	+29.2
CH <i>a</i> -деф.	743.9 (178.2)	<i>Π<sub>g</sub></i>	741.7 (177.1)	<i>Π<sub>g</sub></i>			807.0 (81.8)	<i>B<sub>1</sub></i>	+63.1	804.4 (81.8)	<i>B<sub>1</sub></i>	+62.7
							810.3 (73.9)	<i>B<sub>2</sub></i>	+66.4	807.7 (73.9)	<i>B<sub>2</sub></i>	+66.0
NH <i>деф.</i>					1543.1 (24.8)	<i>A<sub>1</sub></i>	1544.3 (19.4)	<i>A<sub>1</sub></i>	+1.2	1544.3 (19.3)	<i>A<sub>1</sub></i>	+1.2
CH <i>вал.</i>	2000.7 (0.0)	$\Sigma_g^+$	1935.8 (0.0)	$\Sigma_g^+$			1989.2 (9.8)	<i>A<sub>1</sub></i>	-11.5	1925.2 (8.7)	<i>A<sub>1</sub></i>	-10.6
CH <i>a</i> -вал.	3411.9 (80.3)	$\Sigma_u^+$	3401.7 (79.9)	$\Sigma_u^+$			3357.4 (259.5)	<i>A<sub>1</sub></i>	-54.5	3345.5 (258.4)	<i>A<sub>1</sub></i>	-56.2
NH <i>c</i> -вал.					3367.3 (12.6)	<i>A<sub>1</sub></i>	3379.1 (3.6)	<i>A<sub>1</sub></i>	+11.8	3379.0 (5.5)	<i>A<sub>1</sub></i>	+11.7
NH <i>a</i> -вал.					3466.1 (0.6)	<i>B<sub>2</sub></i>	3478.2 (0.1)	<i>B<sub>2</sub></i>	+12.1	3478.2 (0.1)	<i>B<sub>2</sub></i>	+12.1
CH <i>c</i> -вал.	3506.2 (0.0)	$\Sigma_g^+$	3481.5 (0.0)	$\Sigma_g^+$			3482.9 (0.5)	<i>A<sub>1</sub></i>	-23.3	3459.7 (0.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	-21.8

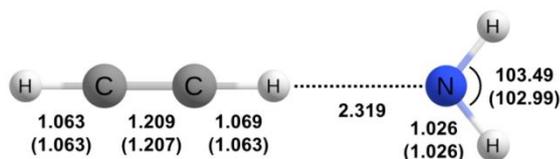


Рисунок 4.12 – Геометрия комплекса 1:1  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$  (группа симметрии  $C_{2v}$ ), оптимизированная на уровне UCCSD(T)/L2a\_3. Длины связи указаны в Å, а углы – в градусах (соответствующие параметры для мономеров приведены в скобках).

Аналогично случаю комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$ , валентные и деформационные колебания ацетилена претерпевают «красный» и «голубой» сдвиги, соответственно (см. таблицы 4.3 и 4.5). Сдвиг для антисимметричных валентных колебаний ацетилена в комплексе  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$  составляет  $-54.5 \text{ см}^{-1}$ , что существенно меньше аналогичного сдвига в комплексе  $C_2H_2 \cdots NH_3$  ( $-91.6 \text{ см}^{-1}$ ) и коррелирует с более слабым межмолекулярным взаимодействием в комплексе  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\bullet}$ . «Комплексно-индуцированные сдвиги» для валентных колебаний радикала амидогена составляют около  $+12 \text{ см}^{-1}$ , и намного более слабый «голубой» сдвиг наблюдается для деформационных колебаний этого радикала ( $+1.2 \text{ см}^{-1}$ ). Отметим, что рассмотренные структурные параметры, энергии связи и «комплексно-индуцированные сдвиги» находятся в хорошем согласии с литературными данными [251].

Кроме того, масштабирование<sup>5</sup> гармонических частот для антисимметричных валентных колебаний ацетилена на 0.964 даёт значение  $3236.5 \text{ см}^{-1}$ , что находится в разумном согласии с экспериментальными результатами ( $3221.5 \text{ см}^{-1}$  в Ar). «Комплексно-индуцированные сдвиги» для антисимметричных валентных СН колебаний ацетилена в Ar, Kr и Xe составляют  $-72.9$ ,  $-70.4$  и  $-60.6 \text{ см}^{-1}$  и находятся в разумном согласии с теоретическим значением  $-54.5 \text{ см}^{-1}$  (таблица 4.5). Более того, теоретический сдвиг для этой моды ( $-11.9 \text{ см}^{-1}$ ), связанный с изотопным замещением обоих атомов  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  в  $C_2H_2$ , также хорошо согласуется с экспериментальным ( $-12.6 \text{ см}^{-1}$ ); удовлетворительное согласие «комплексно-индуцированных сдвигов» также наблюдается и для  $^{13}C_2H_2$  ( $-76.1$  и  $-56.2 \text{ см}^{-1}$  – экспериментальный и теоретический сдвиги, соответственно).

<sup>5</sup> Масштабирующий фактор определён на основе сравнения неотмасштабированной гармонической частоты, рассчитанной на уровне CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3 ( $3411.9 \text{ см}^{-1}$ ), и невозмущённой частоты соответствующей моды колебаний ( $3289 \text{ см}^{-1}$ ), вычисленной из результатов экспериментов в газовой фазе [236].

Предложенная интерпретация, на первый взгляд, может показаться неоднозначной, поскольку полоса поглощения, отнесённая к антисимметричным валентным колебаниям ацетилена, находится сравнительно близко к симметричным валентным колебаниям NH в изолированном радикале амидогена. Однако маловероятно, что рассматриваемая полоса поглощения **X** принадлежит  $\text{NH}_2^{\bullet}$  радикалу, поскольку изотопный сдвиг в ацетиленовом фрагменте не должен сколько-нибудь заметно влиять на частоту колебания этого радикала в комплексе. Кроме того, есть ещё несколько аргументов в пользу того, что сигнал **X** не относится к симметричным валентным колебаниям  $\text{NH}_2^{\bullet}$  радикала. Во-первых, нет явной корреляции между выходами  $\text{NH}_2^{\bullet}$  радикала и количеством частицы **X** в разных матрицах. Во-вторых, разница между положениями полос поглощения мономерного  $\text{NH}_2^{\bullet}$  радикала и соединения **X** плохо согласуется с результатами расчётов на уровне UCCSD(T)/L2a\_3//UCCSD(T)/L2a\_3 и имеет разный знак в Ar и Xe (рисунок 4.11). В-третьих, эта мода колебаний имеет довольно низкую ИК интенсивность как в мономерном радикале амидогена, так и в комплексе  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^{\bullet}$ , в связи с чем наблюдение этих колебаний в эксперименте возможно только при относительно высоких концентрациях поглощающей частицы, когда должны быть чётко видны другие (более интенсивные) колебательные моды такого комплекса (таблица 4.5).

Говоря о других модах колебаний  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^{\bullet}$  комплекса, заметим, что теория предсказывает сравнительно высокую интенсивность только для межмолекулярных колебаний (немасштабированное значение гармонической частоты составляет  $226.3 \text{ см}^{-1}$ ) и антисимметричных деформационных колебаний ацетилена в комплексе (таблица 4.5). Межмолекулярные колебания находятся за пределами диапазона регистрации используемого ИК спектрометра. Что касается антисимметричных деформационных колебаний, их расчётные частоты с учётом масштабирования<sup>6</sup> должны составлять  $791.7$  и  $794.9 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в этом регионе ИК спектра действительно наблюдаются новые полосы поглощения в облучённых матрицах  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Kr}$  и  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Xe}$ , максимумы которых находятся при  $796.7 \text{ см}^{-1}$  (Kr);  $794.5$ ,  $782.5$  и  $779.4 \text{ см}^{-1}$  (Xe). В это же время в облучённых образцах  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ar}$  и  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ar}$  такие полосы поглощения не наблюдаются (сигналы с максимумами при  $799.5 \text{ см}^{-1}$  в

<sup>6</sup> Масштабирующий фактор (0.981) получен на основе сравнения неотмасштабированной гармонической частоты, вычисленной на уровне CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3 ( $743.9 \text{ см}^{-1}$ ) и экспериментального газофазного значения для соответствующей моды колебаний ( $730 \text{ см}^{-1}$ ) [236].

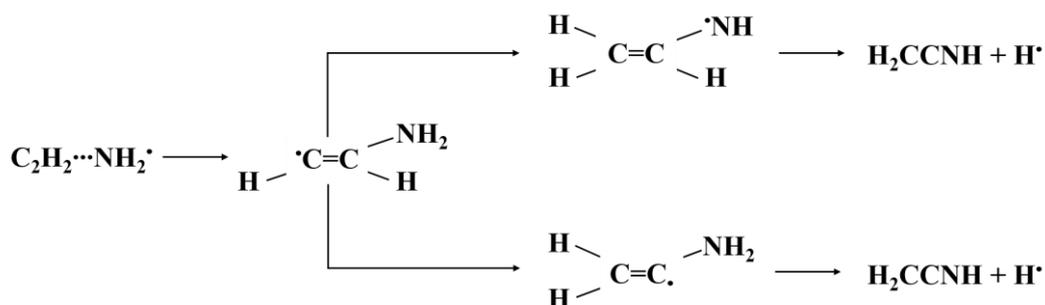
$^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ar}$  и при 791.4, 787.8  $\text{cm}^{-1}$  в  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Ar}$  также наблюдаются в ИК спектрах облучённых систем  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  и  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ ). «Комплексно-индуцированные сдвиги» для полос поглощения 796.7 (Kr) и 794.5  $\text{cm}^{-1}$  (Xe) составляют +64.3 и +66.9  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями (+64.8  $\text{cm}^{-1}$ ). Более того, накопление этих полос поглощения подобно накоплению полосы поглощения, отнесённой к комплексу  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^*$  (сигнал X, см. выше). В связи с этим указанные полосы поглощения можно отнести к антисимметричным деформационным колебаниям ацетилена в комплексе. Дополнительные полосы поглощения в Xe (782.5 и 779.4  $\text{cm}^{-1}$ ) также можно предварительно отнести к этому комплексу основываясь на сходстве кинетических профилей (указанные линии, вероятно, возникают из-за эффекта «расщепления положения»). Отсутствие данных полос поглощения в Ar, по-видимому, объясняется их сравнительно небольшой интенсивностью (заметим, что полоса поглощения X в Ar намного слабее таковых в Kr и Xe, вероятнее всего из-за более низкой концентрации исходного комплекса) и (или) их перекрыванием с другими сигналами, принадлежащими продуктам радиолиза ацетилена или его ассоциатов. Другие полосы поглощения комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^*$ , как ожидается, должны быть слабее, как минимум, на порядок величины по сравнению с интенсивностью антисимметричных валентных колебаний ацетилена, что практически исключает возможность наблюдения этих полос поглощения в эксперименте.

#### 4.2.4 Возможный механизм образования соединений со связью C–N

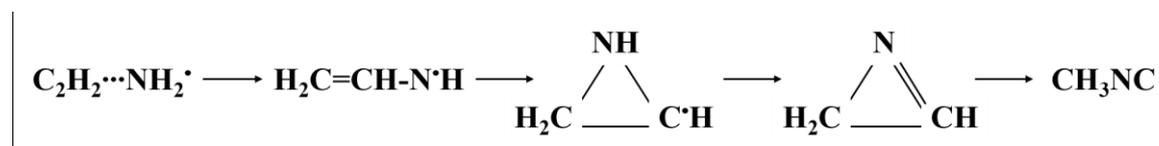
Как указывалось в разделе 4.2.2, облучение изолированных комплексов аммиака с ацетиленом приводит к образованию ряда продуктов синтеза, из которых важнейшими являются  $\text{CH}_2\text{CNH}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ . Остальные молекулы и радикалы этого класса наблюдаются только при глубоких превращениях и, вероятнее всего, принадлежат к продуктам «третьего поколения», образующимся при разложении изоацетонитрила и  $\text{CH}_2\text{CNH}$  (см. главу 3). При этом радикал  $\text{CCN}^*$ , который появляется при сравнительно умеренных дозах, скорее всего, является продуктом дегидрирования  $\text{CH}_2\text{CNH}$ , а другие наблюдаемые продукты ( $\text{CH}_2\text{NCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NC}^*$  и  $\text{CNC}^*$ ) возникают из изоацетонитрила. На основании имеющихся данных предложить детальный механизм образования  $\text{CH}_2\text{CNH}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ , который, очевидно, включает несколько стадий, не представляется возможным. Отметим, что роль ионных каналов в их образовании кажется сомнительной, поскольку при реакциях  $\text{C}_2\text{H}_2^{+*}$  с  $\text{NH}_3$  в газовой фазе не наблюдались

продукты конденсации [253]. В связи с этим стоит обратить более пристальное внимание на превращения, протекающие через нейтральные возбужденные состояния.

Можно предположить, что обнаруженный нами радикал-молекулярный комплекс  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\cdot}$  является прекурсором кетенимина ( $CH_2CNH$ ), в котором есть фрагмент  $CCN$ , хотя это не подтверждается напрямую кинетическими данными. В этом случае первый шаг может состоять в присоединении в комплексе (в электронно- или колебательно-возбужденном состоянии), за которым следует перегруппировка и отщепление атома водорода [251]:



Комплекс  $C_2H_2 \cdots NH_2^{\cdot}$  также может выступать в качестве промежуточного звена на пути образования изоацетонитрила (примечательно, что заметные количества ацетонитрила в этом случае не образуются). Возможный механизм может быть представлен следующим образом [254]:



Еще одним возможным каналом образования изоацетонитрила является изомеризация кетенимина, происходящая через формирование циклического интермедиата  $\alpha$ - $CH_2CNH$ , с последующей передачей водорода с атома азота на углерод и разрушением цикла [255].

Верификация подобных схем требует детальных квантово-химических расчётов и дополнительных экспериментальных данных и может быть предметом дальнейших экспериментально-теоретических исследований. На данный момент мы ограничимся заключением, что полученные нами данные, несомненно, свидетельствуют о возможности радиационно-индуцированного синтеза соединений со связью  $C-N$  из простых изолированных комплексов углеводород-аммиак в условиях практически полного отсутствия молекулярной подвижности.

В следующем разделе будет продемонстрирована возможность «холодного» радиационно-химического синтеза азотсодержащих соединений с более длинной углеродной цепью (три атома углерода) из изолированных комплексов  $C_2H_n \cdots HCN$  ( $n = 2, 4, 6$ ).

### 4.3 Комплексы $C_2H_n \cdots HCN$ ( $n = 2, 4, 6$ )

#### 4.3.1 Спектроскопия комплексов $C_2H_n \cdots HCN$ ( $n = 2, 4, 6$ )

В ИК спектрах (рисунок 4.13) необлучённых образцов  $C_2H_n/HCN/Ng$  ( $1:1:1000$ ;  $n = 2, 4, 6$ ;  $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) зарегистрированы интенсивные полосы поглощения соответствующих углеводородов ( $C_2H_2$ ;  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ ) и  $HCN$ , а также сравнительно малоинтенсивные сигналы димеров циановодорода и  $C_2$  углеводородов [181, 184].

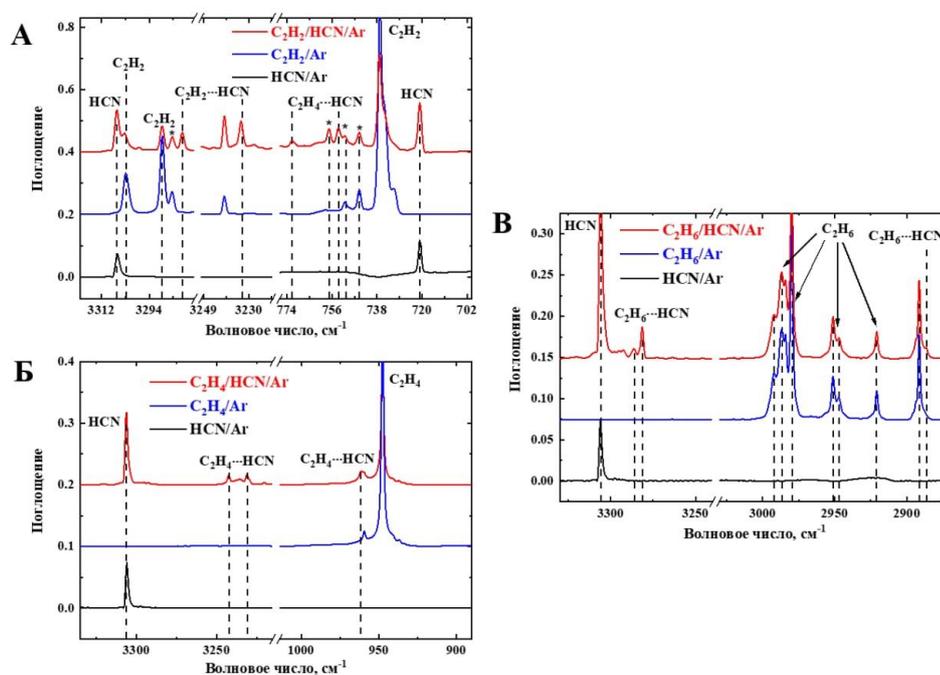


Рисунок 4.13 – Фрагменты ИК спектров необлучённых матриц  $HCN/Ar$ ,  $C_2H_2/Ar$  и  $HCN/C_2H_2/Ar$ ;  $HCN/Ar$ ,  $C_2H_4/Ar$  и  $HCN/C_2H_4/Ar$ ;  $HCN/Ar$ ,  $C_2H_6/Ar$  и  $HCN/C_2H_6/Ar$ .

В дополнение к вышеуказанным полосам поглощения в тройных системах  $C_2H_n/HCN/Ng$  ( $1:1:1000$ ;  $n = 2, 4$ ;  $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) наблюдаются новые полосы поглощения, которые относятся к комплексам  $C_2H_2 \cdots HCN$  и  $C_2H_4 \cdots HCN$ . Образование Т-образных комплексов  $C_2H_2 \cdots HCN$  и  $C_2H_4 \cdots HCN$  в матрице  $Ar$  ранее описано в работах [99, 106]. Результаты, полученные в рамках настоящей работы, находятся в хорошем согласии с этими данными [99, 106]. Таким образом, можно заключить, что при осаждении тройных систем  $C_2H_2/HCN/Ng$  и  $C_2H_4/HCN/Ng$  получают комплексы

$C_2H_2 \cdots HCN$  и  $C_2H_4 \cdots HCN$ , которые принимают Т-образную форму с водородной связью между водородом HCN и кратной межуглеродной связью ацетилена или этилена.

В тройной системе  $C_2H_6/HCN/Ng$  также обнаружены новые полосы поглощения (см. таблицу 4.6), которых нет в соответствующих двойных системах  $C_2H_6/Ng$  и  $HCN/Ng$  (рисунок 4.13) и которые находятся в областях характеристичных колебаний циановодорода и этана [181, 184]. Эти полосы поглощения, вероятнее всего, относятся к комплексу  $C_2H_6 \cdots HCN$ , который ранее был охарактеризован в газовой фазе с помощью микроволновой спектроскопии [256]. Отметим, что в доступной литературе отсутствует информация об ИК спектрах поглощения комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$  как в газовой фазе, так и в условиях матричной изоляции.

Таблица 4.6 – Максимумы полос поглощения ( $cm^{-1}$ ), обнаруженных в ИК спектрах необлучённых образцов  $C_2H_6/HCN/Ar$  (1:1:1000) и отнесённых к комплексу  $C_2H_6 \cdots HCN$ , и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги». В таблице также приведены «комплексно-индуцированные сдвиги» для структур **I**, **II** и **III** комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$ , вычисленные на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3.

Мода колебаний	Максимумы полос поглощения	Сдвиг	Сдвиг		
			MP2/L4a_3//MP2/L4a_3		
	Ar	Ar	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
<b>HCN</b>					
HC вал.	3286.2; 3281.4	+12.1; +9.4	+3.2; -4.2	+12.4; +8.7	+13.8; +13.6
HCN деф.	733.0; 730.3	-20.1; -24.9	-0.9	-16.4	-12.8
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>					
CH <sub>3</sub> с-вал.	2886.8	-4.7	-0.2	+0.5	+3.7
CH <sub>3</sub> d-деф.	1464.2	-1.6	-1.9	-1.4	-0.2
CH <sub>3</sub> s-деф.	1376.5	+2.0	-4.3	-1.7	+3.3
CH <sub>3</sub> маятн.	833.6; 827.2	+11.3; +9.0	+1.7; +1.0	+2.1; -1.3	+12.6; +12.6

Квантово-химические расчёты (MP2/L4a\_3), проведённые в этой работе, обнаруживают три минимума на ППЭ, соответствующие изомерам комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$  (структуры **I**, **II** и **III**; рисунок 4.14) с близкими энергиями связывания MP2/CBS//MP2/L4a\_3+ZPVE (0.85, 0.79 и 0.77 ккал моль<sup>-1</sup>). Декартовы координаты комплекса и мономеров приведены в таблице В1 Приложения В, а энергии мономеров и комплекса приведены в таблице В2 Приложения В. Как можно заметить из сравнения величин экспериментальных и теоретических «комплексно-индуцированных сдвигов»

(таблица 4.6; рассчитанные гармонические частоты, ИК интенсивности и величины «комплексно-индуцированного сдвига» для обнаруженных структур комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$  представлены в таблице В3 Приложения В), наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими данными наблюдается для структуры **III**, что подтверждает отнесение новых полос поглощения к этому изомеру комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$ . Это отнесение также подтверждают эксперименты с изотопным замещением (матрицы  $C_2H_6/DCN/Ar$  (1:1:1000)), а также с варьированием концентрации этана в газовой смеси, которое показывает, что в образце  $C_2H_6/HCN/Ar$  1:1:1000 отношение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний C–H HCN в комплексе к сумме интенсивностей полос поглощения HCN в комплексе и мономерного HCN составляет примерно 0.15, а в матрице  $C_2H_6/HCN/Ar$  2:1:1000 – примерно 0.22.

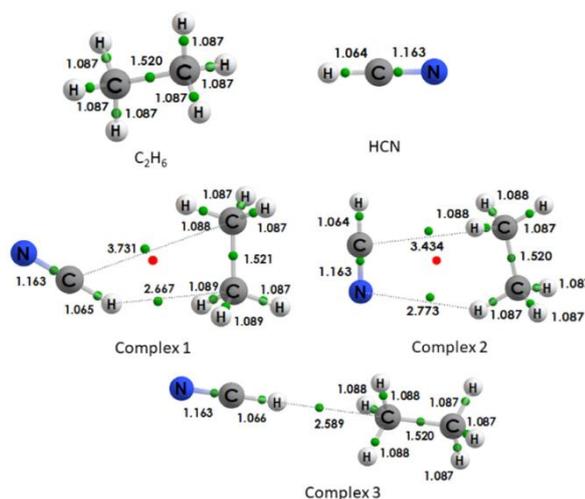


Рисунок 4.14 – Геометрии комплекса 1:1  $C_2H_6 \cdots HCN$  и мономеров  $C_2H_6$  и HCN, оптимизированные на уровне MP2/L4a\_3. Длины связи указаны в Å. Критические точки связи отмечены зелёными сферами, а циклические критические точки представлены красными сферами.

Таким образом, при осаждении смеси  $C_2H_6/HCN/Ar$  возможно образование комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$ , который, вероятнее всего, принимает структуру, в которой HCN выступает в качестве донора водорода (структура **III**). Схожие полосы поглощения наблюдались и в матрице Kr, что также позволяет отнести эти сигналы к комплексу  $C_2H_6 \cdots HCN$ , в то время как в Xe не зарегистрировано полос поглощения со схожими максимумами, что, по-видимому, свидетельствует о том, что в Xe не происходит эффективного образования комплекса  $C_2H_6 \cdots HCN$ .

### 4.3.2 Радиационная химия комплексов $C_2H_n \cdots HCN$ ( $n = 2, 4, 6$ )

При действии рентгеновского излучения на осаждённые образцы  $C_2H_n/HCN/Ng$  ( $n = 2, 4$  и  $6$ ) наблюдается появление новых полос поглощения, соответствующих различным продуктам. Некоторые из них относятся к продуктам радиолиза  $HCN$  и углеводородов, их полосы поглощения приведены в работах [181, 184]. В контексте данной работы наибольший интерес представляют «синтетические» продукты, образующиеся из комплексов  $C_2H_n \cdots HCN$ . Их спектроскопические характеристики приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Максимумы полос поглощения продуктов радиолиза комплексов  $C_2H_n \cdots HCN$ ,  $cm^{-1}$  (курсивом отмечены новые отнесения).

Отнесение	Ar	Kr	Xe	Отнесение	Ar	Kr	Xe
HC <sub>3</sub> N	3314.5	3303.9	3294.9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⋯HNC	3448.7	3369.6	3457.4
	2268.8	2265.1	2262.4		3227.7	3270.9	3273.4
	2076.6	2073	2069.8		<i>665.6</i>	<i>664</i>	<i>663.1</i>
		664.3			<i>600.8</i>		
HNC <sub>3</sub>	2207.4			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ⋯HNC	3440.1	3439.4	3449.5
	2205.3	2201			968.8	965.7	960.7
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	974.4	972.8		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NC	2124.7	2121.2	2118.7
	952.9	951.0					
HC <sub>2</sub> NC	2213.4	2208.3	2210	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NC	2150.2	2147.3	2145.6

Система  $C_2H_2/HCN/Ng$ . После радиолиза осажденных образцов  $C_2H_2/HCN/Ng$  в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения акрилонитрила  $CH_2CHCN$ , его изомера  $CH_2CHNC$ , цианоацетилена  $HC_3N$ ,  $HC_2NC$ ,  $HNC_3$ , а также комплекса  $C_2H_2 \cdots HNC$ . В ксеноновой матрице мы не обнаружили полос поглощения акрилонитрила и  $HNC_3$ . Отнесение полос осуществлялось на основе литературных данных [99, 106]. На рисунке 4.15 приведены фрагменты ИК спектров образца  $C_2H_2/HCN/Ar$  после осаждения и облучения.

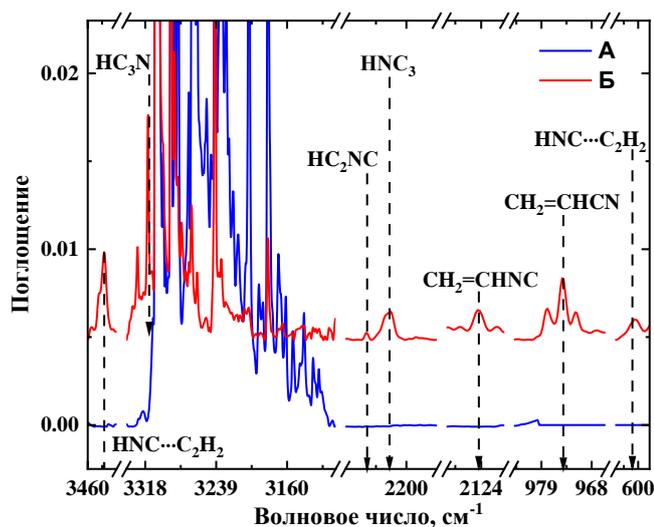


Рисунок 4.15 – Фрагменты ИК спектров образца  $C_2H_2/HCN/Ar$ : (А) после осаждения; (Б) после облучения.

Для анализа процессов, происходящих во время радиолиза, мы построили дозовые зависимости относительных концентраций ключевых продуктов радиолиза. Они приведены на рисунке 4.16.

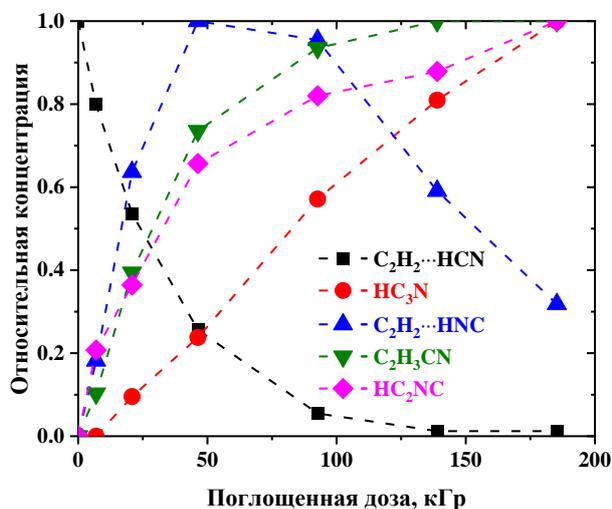


Рисунок 4.16 – Дозовые зависимости основных продуктов радиолиза комплекса  $C_2H_2...HCN$  в системе  $C_2H_2/HCN/Ar$ .

Как видно из рисунка 4.16 концентрации  $C_2H_2...HNC$ ,  $C_2H_3NC$  и  $HC_2NC$  линейно растут при небольших поглощённых дозах. При поглощенной дозе в 50 кГр рост  $C_2H_3NC$  и  $HC_2NC$  замедляется, для комплекса  $C_2H_2...HNC$  в этой точке наблюдается

максимум. Цианоацетилен накапливается с небольшим отставанием и далее растет линейно. Аналогичная картина наблюдается также в криптоне и ксеноне.

Система  $C_2H_4/HCN/Ng$ . В результате радиационно-химических превращений комплекса  $C_2H_4 \cdots HCN$  образуются изомерный комплексы  $C_2H_4 \cdots HNC$  и  $C_2H_2 \cdots HNC$  (в следовых количествах), а также «синтетические» продукты – акрилонитрил  $C_2H_3CN$ , его изомер  $C_2H_3NC$ ,  $CH_3CH_2NC$  и цианоацетилен. В ксеноновой матрице мы не наблюдали полос поглощения акрилонитрила, как и в случае комплекса  $C_2H_2 \cdots HCN$ . Ниже на рисунке 4.17 приведены фрагменты ИК спектров образца  $C_2H_4/HCN/Ar$  после осаждения, а также после облучения.

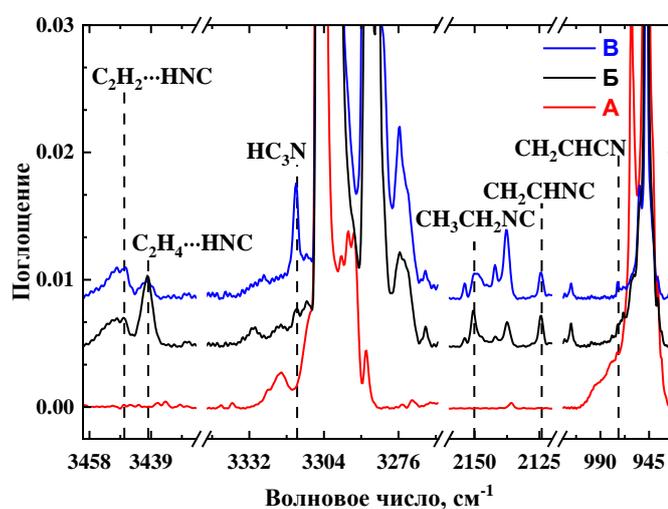


Рисунок 4.17 – Фрагменты ИК спектров образцов  $C_2H_4/HCN/Ar$ :

(А) после осаждения; (Б) после облучения (140 кГр); (В) после облучения (370 кГр).

Максимумы полос поглощения продуктов, наблюдаемых в спектрах, приведены в таблице 4.7. Отнесение проводилось на основании литературных данных [99, 106]. Нам не удалось обнаружить полос поглощения пропилового нитрила, возможно, в силу низкой интенсивности его полос поглощения, однако мы не исключаем возможность его образования.

Дозовые зависимости для исходного комплекса и основных продуктов радиолиза системы  $C_2H_4/HCN/Ar$  приведены на рисунке 4.18. Отметим, что исходный комплекс практически полностью расходуется при достижении значения поглощенной дозы в 50 кГр.

Кривые накопления для  $C_2H_4 \cdots HNC$  линейны на коротких временах облучения, при этом для комплекса  $C_2H_4 \cdots HNC$  максимум наблюдается при поглощенной дозе в 20

кГр. При том же значении дозы начинается образование цианоацетилена. Заметное расходование  $C_2H_3NC$  и  $CH_3CH_2NC$  во вторичных реакциях начинается приблизительно при 100 и 30 кГр, соответственно. Вид кинетических кривых для криптоновой и ксеноновой матриц аналогичен.

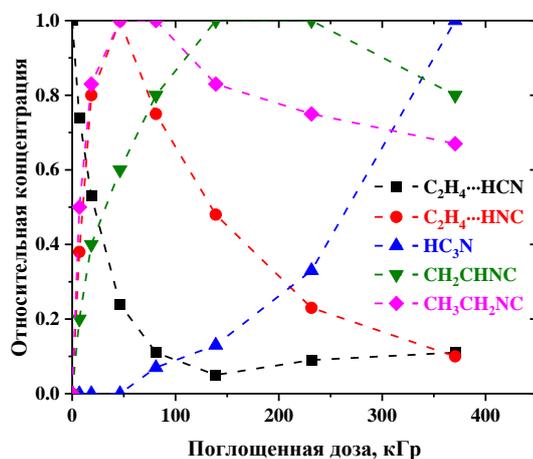


Рисунок 4.18 – Дозовые зависимости основных продуктов радиолитического распада комплекса  $C_2H_4 \cdots HCN$  в системе  $C_2H_4/HCN/Ar$ .

Система  $C_2H_6/HCN/Ng$ . Действие излучения на матрицы  $C_2H_6/HCN/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr$ ) приводит к образованию межмолекулярных комплексов  $C_2H_4 \cdots HCN$ ,  $C_2H_4 \cdots HNC$  и  $C_2H_2 \cdots HNC$ , а также «синтетических» продуктов –  $C_2H_3CN$ ,  $C_2H_3NC$  и  $CH_3CH_2NC$ . Отнесение проводилось на основании литературных данных. На рисунке 4.19 представлены фрагменты ИК спектров образца  $C_2H_6/HCN/Ar$  после осаждения и облучения.

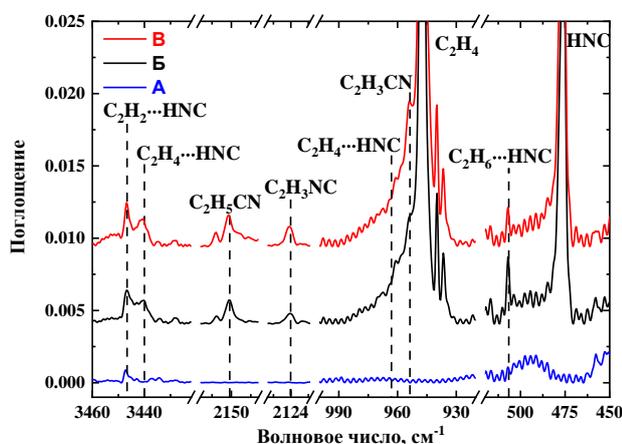


Рисунок 4.19 – Фрагменты ИК спектров образцов  $C_2H_6/HCN/Ar$ : (А) после осаждения; (Б) после облучения (70 кГр); (В) после облучения (210 кГр).

Кроме того, в облученных спектрах мы наблюдали образование новых, ранее не охарактеризованных полос поглощения – 3602.7, 3581.4, 3466.8 и 507.1  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение поведения полос с максимумами при 3602.7 и 507.1  $\text{см}^{-1}$  при разных дозах позволило предположить, что они относятся к одному и тому же соединению. Нужно отметить, что данное соединение поглощает в диапазоне волновых чисел, характерном для деформационных колебаний HNC и валентных колебаний связи HN в HNC, соответственно [181]. Таким образом, мы предварительно отнесли данные полосы поглощения к комплексу  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdots \text{HNC}$ .

Анализ дозовых зависимостей доминирующих продуктов радиолиза для данной системы (см. рисунок 4.20) показал линейный рост концентраций  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdots \text{HNC}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HNC}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$  на начальном участке кривых (до 20 кГр). Накопление  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HNC}$  происходит с задержкой.

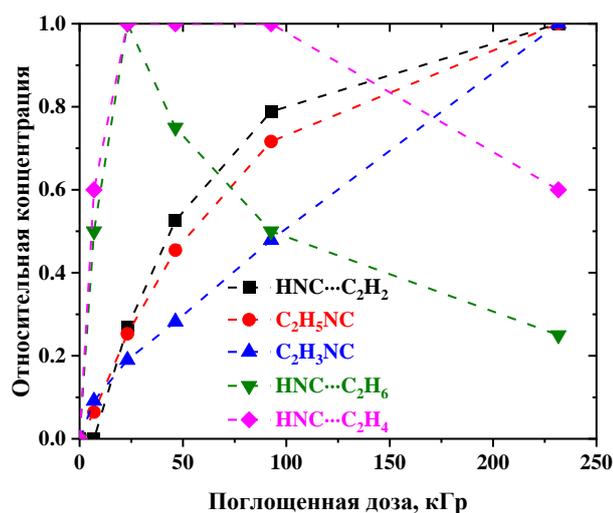


Рисунок 4.20 – Дозовые зависимости основных продуктов радиолиза комплекса  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HNC}$  в системе  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCN}/\text{Ar}$ .

### 4.3.3 Вероятный механизм радиационно-химических превращений комплексов $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HCN}$ ( $n = 2, 4, 6$ )

Анализ радиационно-химических превращений межмолекулярных комплексов  $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HCN}$  будет основан на схеме «косвенной» активации изолированных молекул и межмолекулярных комплексов, рассмотренной в главе 1.

Несмотря на широкое разнообразие наблюдаемых продуктов, можно выделить три главных направления в протекающих реакциях – изомеризация HCN в

межмолекулярных комплексах с образованием комплексов с HNC, дегидрирование и «сборка» нитрилов.

Изомеризация может быть описана следующей реакцией:



Данный процесс протекает уже при небольших дозах – об этом свидетельствует линейный рост концентраций комплексов с HNC. Отметим, что подобная радиационно-индуцированная изомеризация для HCN в комплексе с CO и CO<sub>2</sub> наблюдалась в работах [208, 210].

Второе направление реакций заключается в расхождении комплексов C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>⋯HCN в результате дегидрирования, которое также наблюдалось и для соответствующих изолированных углеводородов [184]. В случае этана и этилена данный процесс может приводить к образованию новых комплексов, содержащих в составе дегидрированные молекулы. Однако в наших экспериментах подобные превращения мы наблюдали только для комплексов этана:



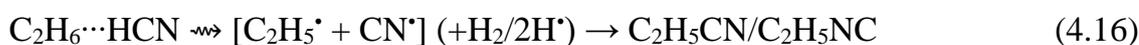
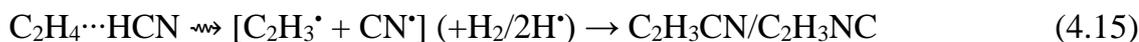
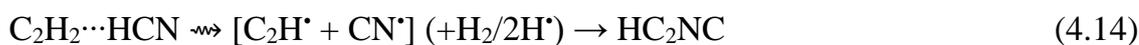
В случае этилена наблюдаются только следовые количества комплекса C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>⋯HCN, и отсутствует комплекс C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>⋯HNC. Можно предположить, что последний комплекс не образуется вообще или, что более вероятно, немедленно вступает в реакции с образованием изомерного ему комплекса или «синтетических» продуктов.

Наибольший интерес представляют реакции «сборки» нитрилов, протекание которых возможно в комплексах C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>⋯HCN и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>⋯HCN. Как указывалось выше, в системах C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/HCN/Ng наблюдается образование акрилонитрила и его изомера. В главе 3 обсуждалось образование комплексов углеводородов с цианистым водородом из пропилового нитрила; логично предположить, что, в свою очередь, соответствующие комплексы могут служить прекурсорами для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NC в системах C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HCN/Ng:

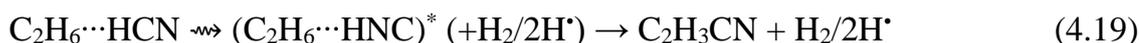
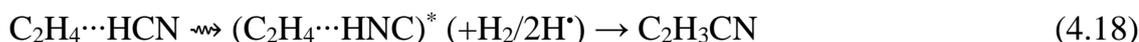


Данные процессы могут протекать напрямую через возбуждённые состояния комплексов или через промежуточное образование H<sup>\*</sup>/H<sup>+</sup>, немедленно вступающего в реакцию в матричной клетке.

Кроме того, мы наблюдали также образование и других нитрилов, и изонитрилов, накопление которых происходит линейно на коротких временах облучения. В данном случае существуют два вероятных квази-одностадийных пути, которые могли бы объяснить подобное поведение. Во-первых, разрыв С–Н связи может приводить к образованию радикалов, например,  $\text{CN}^{\bullet}$  и  $\text{C}_2\text{H}_3^{\bullet}$  из комплекса  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ . Так как эти радикалы образуются в одной матричной клетке, они могут мгновенно рекомбинировать с образованием  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NC}$ . Поэтому такая сборка может выглядеть как одностадийная, в связи с тем, что интермедиаты не стабилизируются. Похожие процессы могут протекать и при радиолизе комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$  – радикалы  $\text{C}_2\text{H}^{\bullet}$  и  $\text{CN}^{\bullet}$  при рекомбинации в матричной клетке дадут  $\text{HC}_3\text{N}$  и  $\text{HC}_2\text{NC}$ . Однако для этих продуктов наблюдается большое различие в поведении их кривых накопления – для  $\text{HC}_3\text{N}$  индукционный период короткий, в то время как  $\text{HC}_2\text{NC}$  образуется только при высоких дозах. Это может означать, что прекурсорами для  $\text{HC}_2\text{NC}$  действительно служат радикалы  $\text{C}_2\text{H}^{\bullet}$  и  $\text{CN}^{\bullet}$ , а для цианоацетилена существует другой канал образования. Описанные процессы можно представить в виде следующих реакций:



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



Такая схема объясняет отсутствие стабилизированного комплекса  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$  при радиолизе комплекса  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}$ , а также низкий выход других дегидрированных комплексов. Следует отметить, что подобные процессы, протекающие через распад нерадикальных нерелаксированных первичных интермедиатов в криогенных матрицах, ранее уже обсуждались в случае образования СО из метанола [183] и 1,3-гексадиен-5-ина из бензола [257].

Образование нитрилов и изонитрилов напрямую также невозможно и в системах  $C_2H_6/HCN/Ng$ , поэтому образование  $C_2H_3CN$ ,  $C_2H_3NC$  и  $CH_3CH_2NC$  (см. рисунок 4.20) протекает по одному из путей, описанных выше.

Как это было показано на рисунках 4.16 и 4.18, цианоацетилен – главный вторичный продукт, накапливающийся при высоких дозах в случае  $C_2H_2 \cdots HCN$  и  $C_2H_4 \cdots HCN$ . Поскольку образование  $HC_3N$  в обоих случаях протекает с задержкой, мы можем предположить, что его формирование скорее протекает через дегидрирование первично образовавшихся нитрилов, чем напрямую из комплексов.

В этом ключе стоит прокомментировать отличия фотохимии и радиационной химии комплексов  $C_2H_2 \cdots HCN$  и  $C_2H_4 \cdots HCN$ . Как уже обсуждалось в разделах 1.2.3 и 1.2.4, ВУФ фотолиз данных комплексов приводит к образованию изомерных им комплексов, а также дегидрированным в случае этилена, в то время как  $HC_3N$  является единственным «синтетическим» продуктом. В нашей работе, наоборот, были обнаружены различные нитрилы и изонитрилы. Одной из причин может быть очень высокая поглощенная доза при фотолизе ВУФ. Однако это представляется маловероятным, так как в наших экспериментах полосы различных нитрилов и изонитрилов наблюдались даже при высокой поглощенной дозе, когда исходный комплекс был почти израсходован. Таким образом, скорее всего это отличие обуславливается разными механизмами радиационно-индуцированных и фотоиндуцированных превращений. В частности, радиационная химия в матрицах приводит к высокоэффективному образованию первичных ионизированных состояний изолированных молекул или комплексов за счет переноса положительного заряда [14]. Образование нитрилов может быть, по крайней мере, частично, обусловлено реакциями таких ионизированных состояний (катион-радикалов). Например, можно предположить, что реакции (4.12) и (4.13) на самом деле включают образование первичных катион-радикалов комплексов с последующей их быстрой перегруппировкой в катион-радикалы соответствующих нитрилов. Данный процесс происходит до ионно-электронной рекомбинации, например:



В доступной литературе не обнаружено экспериментальных или теоретических исследований структуры таких катион-радикалов, а также их возможных реакций.

Еще одно различие между фотохимией и радиационной химией в матрицах связано с высокой вероятностью заселения различных триплетных возбуждённых состояний вследствие рекомбинации некоррелированных ион-радикальных пар при радиоллизе, что может привести к значительному изменению распределения каналов реакции [257]. В частности, радикальные пары в реакциях (4.14–4.16) могут действительно возникать из триплетных возбуждённых состояний. Однако на данном этапе трудно обсуждать этот вариант предметно, поскольку нет точной информации о природе состояний, заселяемых при фотолизе и радиоллизе для исследуемых систем. Таким образом, результаты, представленные в данном разделе, демонстрируют эффективный низкотемпературный синтез  $C_3$  нитрилов и других азотсодержащих органических соединений в результате радиолиза комплексов ацетилен, этилена и этана с циановодородом.

#### 4.4 Заключение к главе

В настоящей работе показана возможность «сборки» молекул простых нитрилов из межмолекулярных комплексов углеводородов с HCN и  $NH_3$ . Таким образом, указанные комплексы могут служить своеобразными «строительными блоками» для образования более сложных молекул в условиях крайне низких температур и предельно ограниченной диффузионной подвижности. В частности, для сборки простейших нитрилов (ацетонитрила и изоацетонитрила) могут быть использованы комплексы либо метана с цианистым водородом (при этом образуется связь C–C) либо ацетилен с аммиаком (в этом случае возникает связь C–N). Довольно неожиданным результатом в последнем случае является селективное образование изоацетонитрила. Механизм соответствующих процессов, безусловно, нуждается в дополнительном изучении и теоретическом обосновании.

Кроме того, в данной главе была продемонстрирована возможность удлинения углеродного скелета в результате радиационно-химических превращений комплексов  $C_2$  углеводородов с HCN. Таким способом были получены акрилонитрил  $C_2H_3CN$  и его изомер  $C_2H_3NC$  (в системах  $C_2H_n/HCN/Ng$ ,  $n = 2, 4, 6$ ), цианоацетилен  $HC_3N$  (в системах  $C_2H_n/HCN/Ng$ ,  $n = 2, 4$ ),  $CH_3CH_2NC$  (в системах  $C_2H_n/HCN/Ng$ ,  $n = 4, 6$ ),  $HC_2NC$  и  $HC_3N$  (в системах  $C_2H_2/HCN/Ng$ ). Примечательно, что и в этом случае насыщенный нитрил (пропиоловый) не зафиксирован, хотя это может быть связано с низкими

коэффициентами его поглощения. Помимо «сборки»  $C_3$  нитрилов также происходят изомеризация с образованием  $C_2H_2 \cdots HNC$ ,  $C_2H_4 \cdots HNC$  и  $C_2H_6 \cdots HNC$  и дегидрирование исходных комплексов. Следует отметить, что ряд «синтетических»  $C_3$  продуктов (а именно,  $C_2H_3CN$ ,  $C_2H_3NC$  и  $C_2H_5NC$ ) не наблюдался в предыдущих исследованиях по ВУФ фотохимии соответствующих комплексов, что может указывать на участие специфических ионных каналов реакции при радиолизе.

## Заключение

Как уже отмечалось, вопрос о механизмах образования и превращений азотсодержащих сложных органических соединений под действием ионизирующих излучений в космических средах критически важен для астрохимии. В настоящей работе впервые была сделана попытка использовать матричную изоляцию не только как методику, но и как методологическую основу для решения некоторых ключевых проблем, возникающих на этом пути. Ниже кратко суммированы основные результаты настоящей работы с точки зрения астрохимии и обсуждены направления дальнейшего развития исследований.

### *Радиационно-химическая деградация молекул простых нитрилов.*

В работе было однозначно показано, что при радиоллизе ацетонитрила в инертной среде при низких температурах во всех случаях доминирует процесс разрыва C–N связей (последовательное дегидрирование). С точки зрения астрохимии это означает, что в подобных условиях молекулярный скелет этого соединения весьма устойчив к действию высокоэнергетических электромагнитных излучений (и, вероятно, в целом излучений с относительно небольшими величинами линейной передачи энергии) даже при очень больших интегральных поглощённых дозах, характерных для космических условий. Таким образом, в принципе, создаются условия как для эффективной функционализации (например, в реакциях с другими радикалами в смешанных льдах), ведущей к образованию биологически важных молекул, так и для формирования углерод-азотных цепочек, которые тоже могут существовать в космических средах. При исследовании процессов радиоллиза ацетонитрила было сделано очень важное наблюдение о фотохимических превращениях радикалов  $CCN^{\bullet}$  и  $CNC^{\bullet}$ , являющихся продуктами глубокого дегидрирования  $CH_3CN$ . Результатом фотолиза видимым светом радикала  $CCN^{\bullet}$  является его селективная и очень эффективная изомеризация в  $CNC^{\bullet}$ . УФ излучение, наоборот, неселективно возбуждает оба радикала ( $CCN^{\bullet}$  и  $CNC^{\bullet}$ ), в результате чего в системе наблюдается фотостационарное состояние. Поскольку разница в энергиях образования этих двух радикалов мала, а энергетический барьер изомеризации относительно высок, «темновая» изомеризация практически невозможна. Фотоизомеризация является главным фактором, определяющим соотношение концентраций  $CCN^{\bullet}$  и  $CNC^{\bullet}$  в космическом пространстве. В настоящей работе было также показано, что

фотостационарные концентрации радикалов  $\text{CCN}^{\bullet}$  и  $\text{CNC}^{\bullet}$  при УФ фотолизе (254 нм) и радиолизе рентгеновскими лучами с эффективной энергией 20 кэВ близки. Эти наблюдения указывают на то, что наряду с обнаруженным в космическом пространстве  $\text{CCN}^{\bullet}$  во внеземных объектах должен присутствовать и радикал  $\text{CNC}^{\bullet}$ , поиск которого представляет интересную и амбициозную задачу для астрохимических наблюдений.

В случае пропилового нитрила, наряду с дегидрированием, наблюдается достаточно эффективный разрыв скелетной связи С–С. Установление детального механизма радиолиза этого нитрила требует дальнейших исследований, но полученный результат важен в двух отношениях. Во-первых, он обозначает некоторые возможные проблемы с радиационной устойчивостью изолированных молекул, содержащих три и более атома углерода (в том числе, в условиях осуществления астрохимических процессов). Во-вторых, обнаруженное образование межмолекулярных комплексов углеводородов с цианистым водородом при радиолизе пропилового нитрила обозначает возможные «строительные блоки» для обратного процесса – синтеза.

#### *Низкотемпературный радиационно-химический синтез нитрилов*

На основании полученных данных можно заключить, что межмолекулярные комплексы простых молекул могут выступать в качестве прекурсоров для синтеза различных нитрилов. Так, было показано, что в результате радиолиза комплекса  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  происходит образование ацетонитрила и его изомеров –  $\text{CH}_2\text{CNH}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$ . Анализ профилей накопления  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{NC}$  и наблюдаемые матричные эффекты позволяют предположить, что ионные каналы вносят существенный вклад в образование  $\text{CH}_3\text{NC}$  и комплекса 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HNC}$ , тогда как  $\text{CH}_3\text{CN}$  образуется преимущественно по механизмам с участием нейтральных возбуждённых состояний. В целом, полученные результаты демонстрируют сильное влияние очень слабых межмолекулярных взаимодействий и матричного окружения на радиационно-индуцированные процессы в жестких неполярных средах. Эти результаты способны внести значимый вклад в понимание того, как сложные органические соединения могли быть получены из очень простых и даже неорганических прекурсоров. Отметим, что метан и цианистый водород занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими молекулами, в то время как ацетонитрил и его изомер определенно принадлежат к органическим соединениям. Аналогичные процессы синтеза более сложных нитрилов могут осуществляться в результате радиационно-

индуцированных превращений межмолекулярных комплексов углеводородов  $C_2$  с цианистым водородом.

Как показано в работе, для получения ацетонитрила при криогенных температурах могут использоваться и другие «строительные блоки». Так, в данной работе было установлено, что радиолитический распад межмолекулярного комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_3$  приводит к образованию кетенимина  $CH_2CHNH$  в качестве первичного продукта с его последующим участием в многостадийных нетермических превращениях, в результате которых были обнаружены  $CH_3NC$ ,  $CH_2NCH$ ,  $CH_2NC^*$ ,  $CCN^*$  и  $CNC^*$ . В связи с интерпретацией механизма представляет интерес детально исследовать возможный ионный путь синтеза нитрилов и изонитрилов с экспериментальной и теоретической точек зрения, а также обратить внимание на возможность идентификации ионных промежуточных продуктов. Другим важным результатом в данной работе является обнаружение ранее не охарактеризованного радикал-молекулярного комплекса  $C_2H_2 \cdots NH_2^*$ , по всей видимости, выступающего предшественником кетенимина. Этот комплекс может быть важным интермедиатом химических процессов как в астрохимии, так и в атмосферной химии.

*Радиационно-индуцированная эволюция межмолекулярного комплекса  $CH_3CN \cdots H_2O$ .*

Результаты, полученные в данной работе, демонстрируют один из возможных вариантов радиационно-химической эволюции простых нитрилов, потенциально ведущей к образованию молекул с пептидной связью (а в дальнейшем – молекул аминокислот). В частности, они показывают, что радиационно-индуцированные превращения изолированных комплексов  $CH_3CN \cdots H_2O$  приводят к образованию продуктов молекулярной «сборки» (синтеза) с получением ацетимидной кислоты и ацетамида. В данном случае важно, что изолированный 1:1 комплекс  $CH_3CN \cdots H_2O$  является достаточной заготовкой для получения ацетамида в процессе радиолитического распада при криогенной температуре (при этом связь углерод-азот уже существует в прекурсор, но функционализация с образованием связи  $C=O$  происходит при облучении). В целом, этот вывод находится в согласии с наблюдениями, сделанными в сложных льдах. Более того, полученные данные убедительно свидетельствуют, что непосредственным предшественником ацетамида в этой системе может быть ацетимидная кислота.

Оценивая полученные результаты в целом, можно говорить, что они представляют вклад в обоснование концепции астрохимии как «нанотехнологии природы», основанную на комбинации известных принципов «top-down» и «bottom-up». Первый из них относится к процессам приготовления подходящих «строительных блоков» (реакционноспособных атомов, радикалов, ион-радикалов) из относительно инертных молекул, второй – к сборке сложных молекул и надмолекулярных структур из этих блоков либо из существующих заготовок (межмолекулярных ассоциатов различных типов). Эта концепция подразумевает реализацию сложной последовательности химических реакций, которые могут протекать в обоих направлениях (синтез и деградация) и «разветвляться» (т. е. переключаться на побочные каналы, ведущие к другим продуктам за счет включения альтернативных реакций интермедиатов). Результаты настоящей работы показывают, что такого рода «обратимые молекулярные технологии», объясняющие баланс между образованием и распадом сложных органических молекул, могут составлять важную часть глобальных «холодных» астрохимических процессов.

## Основные результаты и выводы

1. Показано, что в результате радиолитического распада ацетонитрила и пропиолового нитрила происходит последовательное дегидрирование с образованием  $\text{CCN}^\bullet$  и  $\text{CNC}^\bullet$  (для ацетонитрила), либо  $\text{HC}_3\text{N}$  (для пропиолового нитрила). Установлено, что в случае пропиолового нитрила при этом наблюдается также фрагментация углеродного скелета с образованием межмолекулярных комплексов состава  $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HNC}$  ( $n = 2, 4$ ).
2. Обнаружена селективная изомеризация радикала  $\text{CCN}^\bullet$  в  $\text{CNC}^\bullet$  при фотолизе видимым светом и неселективная обратная изомеризация, приводящая к установлению фотостационарного состояния при УФ фотолизе.
3. Показана возможность радиационно-индуцированного синтеза ацетонитрила и изоацетонитрила из изолированных межмолекулярных комплексов  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  при температурах ниже 10 К.
4. Установлено, что первичным продуктом радиолитического распада  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_3$  в матрицах твёрдых благородных газов является впервые экспериментально обнаруженный радикал-молекулярный комплекс  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{NH}_2^\bullet$ , а при больших степенях превращения образуются кетенимин и изоацетонитрил.
5. На основании экспериментальных исследований показана возможность синтеза  $\text{C}_3$  нитрилов при радиолитическом расходе межмолекулярных комплексов состава  $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HCN}$  ( $n = 2, 4, 6$ ) в матрицах твёрдых благородных газов; обнаружено также протекание изомеризации исходных комплексов в комплексы  $\text{C}_2\text{H}_n \cdots \text{HNC}$  и их последовательное дегидрирование.
6. Установлено, что в результате радиационно-химических превращений изолированного комплекса  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{H}_2\text{O}$  в матрицах твёрдых благородных газов при криогенных температурах происходит синтез ацетамида через промежуточное образование ацетимидной кислоты.
7. Продемонстрировано, что модельные исследования с применением матричной изоляции могут быть использованы для обоснования возможных механизмов астрохимического синтеза и разложения азотсодержащих органических молекул.

**Список литературы**

1. Sandford S. A. et al. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks // *Chemical reviews*. – 2020. – Т. 120. – №. 11. – С. 4616-4659.
2. Öberg K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules // *Chemical Reviews*. – 2016. – Т. 116. – №. 17. – С. 9631-9663.
3. Fulvio D. et al. Astrochemical pathways to complex organic and prebiotic molecules: Experimental perspectives for in situ solid-state studies // *Life*. – 2021. – Т. 11. – №. 6. – С. 568.
4. Arumainayagam C. R. et al. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Т. 48. – №. 8. – С. 2293-2314.
5. Allamandola L. J., Sandford S. A., Valero G. J. Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs // *Icarus*. – 1988. – Т. 76. – №. 2. – С. 225-252.
6. Schutte W. A. Production of organic molecules in interstellar ices // *Advances in Space Research*. – 2002. – Т. 30. – №. 6. – С. 1409-1417.
7. 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.
8. Apkarian V. A., Schwentner N. Molecular photodynamics in rare gas solids // *Chemical Reviews*. – 1999. – Т. 99. – №. 6. – С. 1481-1514.
9. Shida T. Photochemistry and spectroscopy of organic ions and radicals // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1991. – Т. 42. – №. 1. – С. 55-81.
10. Almond M. J., Orrin R. H. Matrix isolation // *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*. – 1991. – Т. 88. – С. 3-44.
11. Feldman V. I. Structure and properties of hydrocarbon radical cations in low-temperature matrices as studied by a combination of EPR and IR spectroscopy // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1997. – Т. 51. – №. 2. – С. 181-192.

12. Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1999. – T. 55. – №. 5-6. – C. 565-571.
13. Feldman V. I. Organic radical cations and neutral radicals produced by radiation in low-temperature matrices // *EPR of Free Radicals in Solids II*. – Springer, Dordrecht, 2012. – C. 25-69.
14. Feldman V. I. et al. Matrix isolation model studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – T. 124. – C. 7-13.
15. Feldman V. I. EPR and IR spectroscopy of free radicals and radical ions produced by radiation in solid systems // *Applications of EPR in Radiation Research*. – Springer, Cham, 2014. – C. 151-187.
16. Feldman V. et al. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – T. 5. – №. 9. – C. 1769-1774.
17. Agúndez M. Interstellar Chemical Models // *Laboratory Astrophysics*. – Springer, Cham, 2018. – C. 219-232.
18. Wakelam V. et al. Reaction networks for interstellar chemical modelling: improvements and challenges // *Space science reviews*. – 2010. – T. 156. – №. 1. – C. 13-72.
19. Ivlev A. V., Akimkin V. V., Caselli P. Ionization and dust charging in protoplanetary disks // *The Astrophysical Journal*. – 2016. – T. 833. – №. 1. – C. 92.
20. Walsh C., Millar T. J., Nomura H. Chemical processes in protoplanetary disks // *The Astrophysical Journal*. – 2010. – T. 722. – №. 2. – C. 1607.
21. Linnartz H., Ioppolo S., Fedoseev G. Atom addition reactions in interstellar ice analogues // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2015. – T. 34. – №. 2. – C. 205-237.
22. 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.

23. Szczepaniak U. et al. Cryogenic photochemical synthesis and electronic spectroscopy of cyanotetracetylene // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – T. 121. – №. 39. – C. 7374-7384.
24. Coupeaud A. et al. Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene HC<sub>3</sub>N: A cryogenic matrix experiment // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – T. 110. – №. 7. – C. 2371-2377.
25. Szczepanski J., Vala M. Correlation of infrared and UV-visible bands of matrix-isolated carbon clusters // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – T. 95. – №. 7. – C. 2792-2798.
26. Halasinski T. M. et al. Electronic absorption spectra of neutral pentacene (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) and its positive and negative ions in Ne, Ar, and Kr matrices // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104. – №. 32. – C. 7484-7491.
27. Halasinski T. M., Salama F., Allamandola L. J. Investigation of the ultraviolet, visible, and near-infrared absorption spectra of hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and their cations // *The Astrophysical Journal*. – 2005. – T. 628. – №. 1. – C. 555.
28. Nagarajan R., Maier J. P. Electronic spectra of carbon chains and derivatives // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2010. – T. 29. – №. 3. – C. 521-554.
29. 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. – T. 19. – №. 10. – C. 313-321.
30. Weltner Jr W. Matrix-Isolation Applied to High-Temperature and Interstellar Molecules: A Review // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1978. – T. 82. – №. 1. – C. 80-89.
31. Zsimev P. V. et al. Formation and Evolution of H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Radical Cations: A Computational and Matrix Isolation Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – T. 144. – №. 18. – C. 8115-8128.
32. Khriachtchev L. Matrix-isolation studies of noncovalent interactions: more sophisticated approaches // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – T. 119. – №. 12. – C. 2735-2746.

33. 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. – T. 257. – №. 5-6. – C. 956-1010.
34. 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.
35. Zasimov P. V. et al.  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$  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.
36. 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.
37. Volosatova A. D. et al. Direct evidence for a radiation-induced synthesis of acetonitrile and isoacetonitrile from a 1:1  $\text{CH}_4 \cdots \text{HCN}$  complex at cryogenic temperatures: is it a missing link between inorganic and prebiotic astrochemistry? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – T. 23. – №. 34. – C. 18449-18460.
38. Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Whittet D. C. B. Observations of the icy universe // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. – 2015. – T. 53. – C. 541-581.
39. Mumma M. J., Charnley S. B. The chemical composition of comets—emerging taxonomies and natal heritage // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. – 2011. – T. 49. – C. 471-524.
40. Dartois E. The ice survey opportunity of ISO // *ISO Science Legacy*. – 2005. – C. 293-310.
41. Gibb E. L. et al. Interstellar ice: the infrared space observatory legacy // *The astrophysical journal supplement series*. – 2004. – T. 151. – №. 1. – C. 35.
42. Allamandola L. J. et al. Evolution of interstellar ices // *Composition and Origin of Cometary Materials*. – 1999. – C. 219-232.
43. Irvine W. M. The composition of interstellar molecular clouds // *Composition and Origin of Cometary Materials*. – 1999. – C. 203-218.

44. Heikkilä A. et al. Matrix Isolation and ab Initio Studies of 1: 1 Hydrogen-Bonded Complexes HCN– H<sub>2</sub>O and HNC– H<sub>2</sub>O Produced by Photolysis of Formaldoxime // The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – T. 103. – №. 16. – C. 2945-2951.
45. Ryazantsev S. V. et al. Photochemistry of the H<sub>2</sub>O/CO system revisited: The HXeOH··· CO complex in a xenon matrix // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – T. 122. – №. 1. – C. 159-166.
46. Lindgren J. et al. Raman spectroscopy and crystal-field split rotational states of photoproducts CO and H<sub>2</sub> after dissociation of formaldehyde in solid argon // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – T. 137. – №. 16. – C. 164310.
47. Ryazantsev S. V., Zasimov P. V., Feldman V. I. Radiation-induced synthesis of formic acid in the H<sub>2</sub>O–CO system: A matrix isolation study // Chemical Physics Letters. – 2020. – T. 753. – C. 137540.
48. Ryazantsev S. V., Feldman V. I. Matrix-isolation studies on the radiation-induced chemistry in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> systems: reactions of oxygen atoms and formation of HOCO radical // The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – T. 119. – №. 11. – C. 2578-2586.
49. Zasimov P. V. et al. Radiation-induced chemistry in the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at cryogenic temperatures: a matrix isolation study // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2020. – T. 491. – №. 4. – C. 5140-5150.
50. Lukianova M. A. et al. Radiation-induced transformations of HCN···C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN···C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HCN···C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> complexes in noble gas matrices: Synthesis of C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>N molecules in cryogenic media // Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – T. 180. – C. 109232.
51. Volosatova A. D., Tyurin D. A., Feldman V. I. The Radiation Chemistry of NH<sub>3</sub>···CO Complex in Cryogenic Media as Studied by Matrix Isolation // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – T. 126. – №. 24. – C. 3893-3902.
52. Hudson R. L. et al. Amino acids from ion-irradiated nitrile-containing ices // Astrobiology. – 2008. – T. 8. – №. 4. – C. 771-779.
53. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22, May 2022, Editor: R. D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>, DOI:10.18434/T47C7Z.

54. Okabe H. et al. Photochemistry of small molecules. – New York: Wiley, 1978. – Т. 431.
55. Herzberg G., Innes K. K. Ultraviolet Absorption Spectra of HCN And DCN: I. The A—X And B—X Systems // Canadian Journal of Physics. – 1957. – Т. 35. – №. 8. – С. 842-879.
56. Kusch P., Hustrulid A., Tate J. T. The Dissociation of HCN, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> by Electron Impact // Physical Review. – 1937. – Т. 52. – №. 8. – С. 843.
57. Каменева С. В. Радиационно-индуцированные превращения молекул и комплексов HCN и молекул ацетонитрила в низкотемпературных матрицах. Дисс. канд. хим. наук 02.00.09 / Каменева С. В. – Москва, 2017. – 155 с.
58. Noble J. A. et al. The thermal reactivity of HCN and NH<sub>3</sub> in interstellar ice analogues // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2013. – Т. 428. – №. 4. – С. 3262-3273.
59. McEwan M. J., Anicich V. G., Huntress Jr W. T. An ICR investigation of ion—molecule reactions of HCN // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. – 1981. – Т. 37. – №. 3. – С. 273-281.
60. Bottinelli S. et al. High-resolution observations of CH<sub>3</sub>CN in the hot corino of NGC1333-IRAS4A // Proceedings of the International Astronomical Union. – 2008. – Т. 4. – №. S251. – С. 117-118.
61. Zhang Q., Ho P. T. P., Ohashi N. Dynamical collapse in W51 massive cores: CS (3-2) and CH<sub>3</sub>CN observations // The Astrophysical Journal. – 1998. – Т. 494. – №. 2. – С. 636.
62. Bulak M. et al. Photolysis of acetonitrile in a water-rich ice as a source of complex organic molecules: CH<sub>3</sub>CN and H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN ices // Astronomy & Astrophysics. – 2021. – Т. 647. – С. A82.
63. Harland P. W., McIntosh B. J. Enthalpies of formation for the isomeric ions H<sub>x</sub>CCN<sup>+</sup> and H<sub>x</sub>CNC<sup>+</sup> (x= 0–3) by “monochromatic” electron impact on C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>NC // International journal of mass spectrometry and ion processes. – 1985. – Т. 67. – №. 1. – С. 29-46.
64. McElcheran D. E., Wijnen M. H. J., Steacie E. W. R. The photolysis of methyl cyanide at 1849 Å // Canadian Journal of Chemistry. – 1958. – Т. 36. – №. 2. – С. 321-329.

65. Cho H. G., Andrews L. Infrared Spectra of  $\text{CH}_2\text{-M(H)-NC}$ ,  $\text{CH}_3\text{-MNC}$ , and  $\eta^2\text{-M(NC)-CH}_3$  Produced by Reactions of Laser-Ablated Group 5 Metal Atoms with Acetonitrile // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 114. – №. 19. – C. 5997-6006.
66. Cho H. G., Andrews L. Matrix infrared spectra and density functional calculations of the  $\text{H}_2\text{CCN}$  and  $\text{H}_2\text{CNC}$  radicals produced from  $\text{CH}_3\text{CN}$  // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – T. 115. – №. 31. – C. 8638-8642.
67. Schwell M. et al. VUV photophysics of acetonitrile: Fragmentation, fluorescence and ionization in the 7–22 eV region // *Chemical Physics*. – 2008. – T. 344. – №. 1-2. – C. 164-175.
68. Sailer W. et al. Low energy electron attachment to  $\text{CH}_3\text{CN}$  // *Chemical physics letters*. – 2003. – T. 381. – №. 1-2. – C. 216-222.
69. Ayscough P. B., Collins R. G., Kemp T. J. Electron spin resonance studies of fundamental processes in radiation and photochemistry. II. Photochemical reactions in  $\gamma$ -irradiated nitriles at 77 K // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – T. 70. – №. 7. – C. 2220-2223.
70. Sargent F. P. Electron spin resonance studies of radiation damage. Part III. Gamma irradiated acetonitrile // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1970. – T. 48. – №. 11. – C. 1780-1781.
71. Egland R. J., Symons M. C. R. Unstable intermediates. Part LXIX. Trapped electrons: an electron spin resonance study of radiation damage in hydrogen cyanide and methyl cyanide // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – C. 1326-1329.
72. Svejda P., Volman D. H. Photochemical formation of free radicals from acetonitrile as studied by electron spin resonance // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1970. – T. 74. – №. 9. – C. 1872-1875.
73. Hudson R. L., Moore M. H. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles // *Icarus*. – 2004. – T. 172. – №. 2. – C. 466-478.
74. Ribeiro F. A. et al. Non-thermal ion desorption from an acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) astrophysical ice analogue studied by electron stimulated ion desorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 41. – C. 27473-27480.

75. Danger G. et al. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile // *Astronomy & Astrophysics*. – 2011. – T. 525. – C. A30.
76. Mielke Z., Hawkins M., Andrews L. Matrix reactions of oxygen atoms with CH<sub>3</sub>CN. Infrared spectra of HOCH<sub>2</sub>CN and CH<sub>3</sub>CNO // *Journal of physical chemistry (1952)*. – 1989. – T. 93. – №. 2. – C. 558-564.
77. Zins E. L., Krim L. Photochemistry of a 1:1 hydrogen-bonded CH<sub>3</sub>CN:HCOOH complex under astrochemically-relevant conditions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16. – №. 8. – C. 3388-3398.
78. Cordiner M. A. et al. Ethyl cyanide on Titan: Spectroscopic detection and mapping using Alma // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2015. – T. 800. – №. 1. – C. L14.
79. Khanna R. K. Condensed species in Titan's atmosphere: Identification of crystalline propionitrile (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN) based on laboratory infrared data // *Icarus*. – 2005. – T. 177. – №. 1. – C. 116-121.
80. Loison J. C. et al. The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan // *Icarus*. – 2015. – T. 247. – C. 218-247.
81. Chess E. K., Lapp R. L., Gross M. L. The question of tautomerism of alkylnitrile and isonitrile radical cations // *Organic Mass Spectrometry*. – 1982. – T. 17. – №. 10. – C. 475-480.
82. Heni M., Illenberger E. Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN), and benzonitrile (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) // *International journal of mass spectrometry and ion processes*. – 1986. – T. 73. – №. 1-2. – C. 127-144.
83. Pelc A. et al. Fragmentation of propionitrile (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN) by low energy electrons // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – T. 154. – №. 18. – C. 184301.
84. Cerceau F. et al. Infrared spectra of gaseous mononitriles: Application to the atmosphere of Titan // *Icarus*. – 1985. – T. 62. – №. 2. – C. 207-220.
85. Crowder G. A. Conformational and vibrational analysis of butyronitrile // *Journal of Molecular Structure*. – 1987. – T. 158. – C. 229-236.
86. Klaboe P., Grundnes J. The vibrational spectra of propionitrile, 2-chloro and 2-bromo propionitrile // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1968. – T. 24. – №. 12. – C. 1905-1916.

87. Wurrey C. J., Bucy W. E., Durig J. R. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of ethyl cyanides // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1976. – T. 80. – №. 11. – C. 1129-1136.
88. Lerner R. G., Dailey B. P. Microwave spectrum and structure of propionitrile // *The Journal of Chemical Physics*. – 1957. – T. 26. – №. 3. – C. 678-680.
89. Burie J. et al. Microwave spectrum of propionitrile: Determination of the quartic and sextic centrifugal distortion constants // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1978. – T. 72. – №. 2. – C. 275-281.
90. Fukuyama Y. et al. Analysis of rotational transitions in excited vibrational states of propionitrile ( $C_2H_5CN$ ) // *Journal of molecular spectroscopy*. – 1999. – T. 193. – №. 1. – C. 72-103.
91. Russo N. D., Khanna R. K. Laboratory infrared spectroscopic studies of crystalline nitriles with relevance to outer planetary systems // *Icarus*. – 1996. – T. 123. – №. 2. – C. 366-395.
92. Cutler J. A. Absorption of the alkyl cyanides in the vacuum ultraviolet // *The Journal of Chemical Physics*. – 1948. – T. 16. – №. 2. – C. 136-140.
93. Stradling R. S., Loudon A. G. Electron impact spectroscopy of some simple nitriles // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1977. – T. 73. – №. 5. – C. 623-629.
94. Lake R. F., Thompson H. W. The photoelectron spectra of some molecules containing the  $C\equiv N$  group // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1970. – T. 317. – №. 1529. – C. 187-198.
95. Kanda K., Nagata T., Ibuki T. Photodissociation of some simple nitriles in the extreme vacuum ultraviolet region // *Chemical physics*. – 1999. – T. 243. – №. 1-2. – C. 89-96.
96. Andrezza H. J., Fitzgerald M., Bowie J. H. The formation of the stable radicals  $\cdot CH_2CN$ ,  $CH_3\cdot CHCN$  and  $\cdot CH_2CH_2CN$  from the anions  $^-CH_2CN$ ,  $CH_3^-CHCN$  and  $^-CH_2CH_2CN$  in the gas phase. A joint experimental and theoretical study // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2006. – T. 4. – №. 12. – C. 2466-2472.
97. Nummelin A. et al. A three-position spectral line survey of Sagittarius B2 between 218 and 263 GHz. II. Data analysis // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. – 2000. – T. 128. – №. 1. – C. 213.

98. Balucani N. et al. Crossed beam reaction of cyano radicals with hydrocarbon molecules. III. Chemical dynamics of vinylcyanide ( $C_2H_3CN$ ;  $X^1A'$ ) formation from reaction of CN ( $X^2\Sigma^+$ ) with ethylene,  $C_2H_4$  ( $X^1A_g$ ) // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – T. 113. – №. 19. – C. 8643-8655.
99. Toumi A., Piétri N., Couturier-Tamburelli I. Infrared study of matrix-isolated ethyl cyanide: simulation of the photochemistry in the atmosphere of Titan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 45. – C. 30352-30363.
100. Couturier-Tamburelli I. et al. Behaviour of solid phase ethyl cyanide in simulated conditions of Titan // *Icarus*. – 2018. – T. 300. – C. 477-485.
101. Gluch K., Cytawa J., Michalak L. Electron impact ionization of acrylonitrile // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2008. – T. 278. – №. 1. – C. 10-14.
102. Gandini A., Hackett P. A. The photochemistry of acrylonitrile vapour at 213.9 nm // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1978. – T. 56. – №. 15. – C. 2096-2098.
103. Blank D. A. et al. Photodissociation of acrylonitrile at 193 nm: A photofragment translational spectroscopy study using synchrotron radiation for product photoionization // *The Journal of chemical physics*. – 1998. – T. 108. – №. 14. – C. 5784-5794.
104. Machara N. P., Ault B. S. The 193-nm excimer laser photofragmentation of alkane and alkene nitriles in argon matrixes // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – T. 92. – №. 22. – C. 6241-6245.
105. Wilhelm M. J. et al. Photodissociation of vinyl cyanide at 193 nm: Nascent product distributions of the molecular elimination channels // *The Journal of chemical physics*. – 2009. – T. 130. – №. 4. – C. 044307.
106. Toumi A. et al. Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – T. 118. – №. 13. – C. 2453-2462.
107. Kołos R., Waluk J. Matrix-isolated products of cyanoacetylene dissociation // *Journal of molecular structure*. – 1997. – T. 408. – C. 473-476.
108. Clarke D. W., Ferris J. P. Ultraviolet photochemistry of cyanoacetylene: application to Titan // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. – 1994. – T. 24. – №. 2-4.

109. Titarchuk T., Halpern J. B. The excitation spectrum of cyanoacetylene ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) and emission from  $\text{C}_3\text{N}$  fragments // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – T. 323. – №. 3-4. – C. 305-311.
110. McGuire B. A. 2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. – 2018. – T. 239. – №. 2. – C. 17.
111. Van Dishoeck E. F. Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview // *Faraday Discussions*. – 2014. – T. 168. – C. 9-47.
112. Zeng S. et al. First detection of the pre-biotic molecule glycolonitrile ( $\text{HOCH}_2\text{CN}$ ) in the interstellar medium // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*. – 2019. – T. 484. – №. 1. – C. L43-L48.
113. Belloche A. et al. Rotational spectroscopy, tentative interstellar detection, and chemical modeling of N-methylformamide // *Astronomy & Astrophysics*. – 2017. – T. 601. – C. A49.
114. Belloche A. et al. Re-exploring Molecular Complexity with ALMA (ReMoCA): Interstellar detection of urea // *Astronomy & Astrophysics*. – 2019. – T. 628. – C. A10.
115. Bizzocchi L. et al. Propargylimine in the laboratory and in space: millimetre-wave spectroscopy and its first detection in the ISM // *Astronomy & Astrophysics*. – 2020. – T. 640. – C. A98.
116. Emery V. J. Theory of the one-dimensional electron gas // *Highly conducting one-dimensional solids*. – Springer, Boston, MA, 1979. – C. 247-303.
117. Belloche A. et al. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2 (N) // *Astronomy & Astrophysics*. – 2009. – T. 499. – №. 1. – C. 215-232.
118. Kim Y. S., Kaiser R. I. On the Formation of Amines ( $\text{RNH}_2$ ) and the Cyanide Anion ( $\text{CN}^-$ ) in Electron-Irradiated Ammonia–Hydrocarbon Interstellar Model Ices // *The Astrophysical Journal*. – 2011. – T. 729. – №. 1. – C. 68.
119. Woon D. E. Pathways to glycine and other amino acids in ultraviolet-irradiated astrophysical ices determined via quantum chemical modeling // *The Astrophysical Journal*. – 2002. – T. 571. – №. 2. – C. L177.

120. Theulé P. et al. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine CH<sub>2</sub>NH at low temperature // *Astronomy & Astrophysics*. – 2011. – T. 534. – C. A64.
121. Nguyen T. et al. Formation of amines: Hydrogenation of nitrile and isonitrile as selective routes in the interstellar medium // *Astronomy & Astrophysics*. – 2019. – T. 628. – C. A15.
122. Bisschop S. E. et al. Testing grain-surface chemistry in massive hot-core regions // *Astronomy & Astrophysics*. – 2007. – T. 465. – №. 3. – C. 913-929.
123. Kahane C. et al. Detection of formamide, the simplest but crucial amide, in a solar-type protostar // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2013. – T. 763. – №. 2. – C. L38.
124. Bergner J. B. et al. Complex Organic Molecules toward Embedded Low-mass Protostars\* // *The Astrophysical Journal*. – 2017. – T. 841. – №. 2. – C. 120.
125. Goesmann F. et al. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry // *Science*. – 2015. – T. 349. – №. 6247. – C. aab0689.
126. Gibb E. L. et al. Interstellar ice: the infrared space observatory legacy // *The astrophysical journal supplement series*. – 2004. – T. 151. – №. 1. – C. 35.
127. Van Broekhuizen F. A. et al. A 3–5 m VLT spectroscopic survey of embedded young low mass stars II-Solid OCN // *Astronomy & Astrophysics*. – 2005. – T. 441. – №. 1. – C. 249-260.
128. Gerakines P. A., Moore M. H., Hudson R. L. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide // *Icarus*. – 2004. – T. 170. – №. 1. – C. 202-213.
129. Raunier S. et al. Experimental and theoretical study on the spontaneous formation of OCN<sup>-</sup> ion: reactivity between HNCO and NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O environment at low temperature // *Chemical Physics*. – 2004. – T. 302. – №. 1-3. – C. 259-264.
130. Jones B. M., Bennett C. J., Kaiser R. I. Mechanistical studies on the production of formamide (H<sub>2</sub>NCHO) within interstellar ice analogs // *The Astrophysical Journal*. – 2011. – T. 734. – №. 2. – C. 78.
131. Fedoseev G. et al. Simultaneous hydrogenation and UV-photolysis experiments of NO in CO-rich interstellar ice analogues; linking HNCO, OCN<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub>CHO, and

- NH<sub>2</sub>OH // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2016. – T. 460. – №. 4. – C. 4297-4309.
132. Hollis J. M. et al. Detection of acetamide (CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>): The largest interstellar molecule with a peptide bond // *The Astrophysical Journal*. – 2006. – T. 643. – №. 1. – C. L25.
133. Halfen D. T., Ilyushin V., Ziurys L. M. Formation of peptide bonds in space: a comprehensive study of formamide and acetamide in Sgr B2 (N) // *The Astrophysical Journal*. – 2011. – T. 743. – №. 1. – C. 60.
134. Cernicharo J. et al. A rigorous detection of interstellar CH<sub>3</sub>NCO: An important missing species in astrochemical networks // *Astronomy & Astrophysics*. – 2016. – T. 587. – C. L4.
135. Goicoechea J. R. et al. Compression and ablation of the photo-irradiated molecular cloud the Orion Bar // *Nature*. – 2016. – T. 537. – №. 7619. – C. 207-209.
136. Ligterink N. F. W. et al. The ALMA-PILS survey: detection of CH<sub>3</sub>NCO towards the low-mass protostar IRAS 16293–2422 and laboratory constraints on its formation // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2017. – T. 469. – №. 2. – C. 2219-2229.
137. Martín Doménech R. The cycle of matter in the interstellar medium: energetic processing of dust and ice. – 2017.
138. Brogan C. L. et al. The 2014 ALMA long baseline campaign: first results from high angular resolution observations toward the HL Tau region // *The Astrophysical journal letters*. – 2015. – T. 808. – №. 1. – C. L3.
139. Agarwal V. K. et al. Photochemical reactions in interstellar grains photolysis of CO, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. – 1985. – T. 16. – №. 1. – C. 21-40.
140. Garrod R. T., Weaver S. L. W., Herbst E. Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model // *The Astrophysical Journal*. – 2008. – T. 682. – №. 1. – C. 283.
141. Bossa J. B. et al. Solid-state methylamine VUV irradiation study using carbon monoxide as an H radical scavenger // *Australian Journal of Chemistry*. – 2012. – T. 65. – №. 2. – C. 129-137.

142. Ligterink N. F. W. et al. The formation of peptide-like molecules on interstellar dust grains // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2018. – T. 480. – №. 3. – C. 3628-3643. – C. 283.
143. Ligterink N. F. W. et al. The astrochemical factory: A solid base for interstellar reactions, Doctoral Thesis , 2017. – 200 c.
144. Bernstein M. P. et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues // *Nature*. – 2002. – T. 416. – №. 6879. – C. 401-403.
145. Bernstein M. P. et al. The lifetimes of nitriles (CN) and acids (COOH) during ultraviolet photolysis and their survival in space // *The Astrophysical Journal*. – 2004. – T. 601. – №. 1. – C. 365.
146. Nuevo M. et al. The effects of circularly polarized light on amino acid enantiomers produced by the UV irradiation of interstellar ice analogs // *Astronomy & Astrophysics*. – 2006. – T. 457. – №. 3. – C. 741-751.
147. Munoz Caro G. M. et al. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues // *Nature*. – 2002. – T. 416. – №. 6879. – C. 403-406.
148. Chen Y. J. et al. Amino acids produced from the ultraviolet/extreme-ultraviolet irradiation of naphthalene in a H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> ice mixture // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2008. – T. 384. – №. 2. – C. 605-610.
149. Sanchez R., Ferris J., Orgel L. E. Conditions for purine synthesis: did prebiotic synthesis occur at low temperatures? // *Science*. – 1966. – T. 153. – №. 3731. – C. 72-73.
150. Oró J. Synthesis of adenine from ammonium cyanide // *Biochemical and biophysical research communications*. – 1960. – T. 2. – №. 6. – C. 407-412.
151. Furukawa Y. et al. Nucleobase and amino acid formation through impacts of meteorites on the early ocean // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2015. – T. 429. – C. 216-222.
152. Callahan M. P. et al. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – T. 108. – №. 34. – C. 13995-13998.
153. Saladino R. et al. Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2015. – T. 112. – №. 21. – C. E2746-E2755.

154. Barks H. L. et al. Guanine, adenine, and hypoxanthine production in UV-irradiated formamide solutions: relaxation of the requirements for prebiotic purine nucleobase formation // *ChemBioChem*. – 2010. – T. 11. – №. 9. – C. 1240-1243.
155. Materese C. K. et al. The photochemistry of purine in ice analogs relevant to dense interstellar clouds // *The Astrophysical Journal*. – 2018. – T. 864. – №. 1. – C. 44.
156. Nuevo M., Materese C. K., Sandford S. A. The photochemistry of pyrimidine in realistic astrophysical ices and the production of nucleobases // *The Astrophysical Journal*. – 2014. – T. 793. – №. 2. – C. 125.
157. Oba Y. et al. Nucleobase synthesis in interstellar ices // *Nature communications*. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1-8.
158. Jeilani Y. A. et al. Unified reaction pathways for the prebiotic formation of RNA and DNA nucleobases // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18. – №. 30. – C. 20177-20188.
159. Wang T., Bowie J. H. Can cytosine, thymine and uracil be formed in interstellar regions? A theoretical study // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2012. – T. 10. – №. 3. – C. 652-662.
160. Snyder L. E., Buhl D. Interstellar isocyanic acid // *The Astrophysical Journal*. – 1972. – T. 177. – C. 619.
161. Hollis J. M. et al. Green bank telescope detection of new interstellar aldehydes: propenal and propanal // *The Astrophysical Journal*. – 2004. – T. 610. – №. 1. – C. L21.
162. Zasimov P. V. et al. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – T. 177. – C. 109084.
163. 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.
164. Raghavachari K. et al. fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – T. 157. – №. 6. – C. 479-483.
165. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical review*. – 1934. – T. 46. – №. 7. – C. 618-622.

166. Laikov D. N. Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2019. – Т. 138. – №. 3. – С. 1-13.
167. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chemical Reviews*. – 1991. – Т. 91. – №. 5. – С. 893-928.
168. Volosatova A. D., Kameneva S. V., Feldman V. I. Formation and interconversion of CCN and CNC radicals resulting from the radiation-induced decomposition of acetonitrile in solid noble gas matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Т. 21. – №. 24. – С. 13014-13021.
169. Volosatova A. D., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of CH<sub>3</sub>CN and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN molecules in noble gases matrices // 14<sup>th</sup> Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Программа и тезисы докладов – Шиофок, Венгрия. 2019. С. P1.
170. Drabkin V. D., Volosatova A. D., Feldman V. I. CH<sub>3</sub>CN complexes with water and carbon dioxide and their radiation-induced transformations in low-temperature matrices // *The Miller Online Workshop on Radiation Chemistry*. Программа и сборник тезисов (под ред. Комитета фонда Миллера) – Франция. 2022. С. 45.
171. Drabkin V. D., Volosatova A. D., Feldman V. I. CH<sub>3</sub>CN complex with water as a precursor for radiation induced synthesis of acetamide in low-temperature matrix // *Conference on Chemistry and Physics at Low Temperatures (CPLT 2022)*. Сборник тезисов – Вишеград, Венгрия. 2022. С. 122.
172. Kameneva S. V., Volosatova A. D., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated CH<sub>3</sub>CN molecules in noble gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2017. – Т. 141. – С. 363-368.
173. Freedman T. B., Nixon E. R. Matrix isolation studies of methyl cyanide and methyl isocyanide in solid argon // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1972. – Т. 28. – №. 7. – С. 1375-1391.
174. Feldman V. I. et al. 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. – Т. 54. – №. 6. – С. 1458-1466.
175. Jacox M. E. Matrix isolation study of the vacuum ultraviolet photolysis of methyl cyanide: Vibrational and electronic spectra of the CNC free radical // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1978. – Т. 71. – №. 1-3. – С. 369-385.

176. Maier G. et al. Blausäure-N-methylid: Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und seine Beziehung zu anderen  $C_2H_3N$ -Isomeren // *Chemische Berichte*. – 1993. – T. 126. – №. 10. – C. 2337-2352.
177. Cho H. G., Andrews L. Matrix infrared spectra and density functional calculations of the  $H_2CCN$  and  $H_2CNC$  radicals produced from  $CH_3CN$  // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – T. 115. – №. 31. – C. 8638-8642.
178. Oliphant N. et al. Fourier transform emission spectroscopy of the jet-cooled  $CCN$  free radical // *The Journal of chemical physics*. – 1990. – T. 92. – №. 4. – C. 2244-2247.
179. Jacox M. E., Thompson W. E. Infrared spectroscopy and photochemistry of  $NCCN^+$  and  $CNCN^+$  trapped in solid neon // *The Journal of chemical physics*. – 2007. – T. 126. – №. 5. – C. 054308.
180. Maier G., Reisenauer H. P., Rademacher K. Cyanocarbene, Isocyanocarbene, and Azacyclopropenylidene: A Matrix-Spectroscopic Study // *Chemistry—A European Journal*. – 1998. – T. 4. – №. 10. – C. 1957-1963.
181. Kameneva S. V., Tyurin D. A., Feldman V. I. Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from  $HCN$  in noble gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. – T. 124. – C. 30-37.
182. Wyss M. et al. The  $A^1\Pi_{(u)} \leftarrow X^1\Sigma$  Electronic Transition of  $CCN^+$  and  $CNC^+$  // *Helvetica Chimica Acta*. – 2001. – T. 84. – №. 6. – C. 1432-1440.
183. 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.
184. Ryazantsev S. V., Zasimov P. V., Feldman V. I. X-ray radiolysis of  $C_2$  hydrocarbons in cryogenic media // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – T. 151. – C. 253-260.
185. Taube H., Jones P. R. Molar absorptivity of carbon trioxide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – T. 75. – №. 19. – C. 2991-2996.
186. Coudert L. H. et al. Renner-Teller effects in the photoelectron spectra of  $CNC$ ,  $CCN$ , and  $HCCN$  // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – T. 148. – №. 5. – C. 054302.

187. Garcia G. A. et al. Valence shell threshold photoelectron spectroscopy of the  $\text{CH}_x\text{CN}$  ( $x=0-2$ ) and CNC radicals // *The Journal of chemical physics*. – 2017. – T. 147. – №. 1. – C. 013908.
188. Rissi E., Fileti E. E., Canuto S. Rayleigh and Raman light scattering in hydrogen-bonded acetonitrile–water // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2003. – T. 110. – №. 6. – C. 360-366.
189. Chaudhari A., Lee S. L. Density functional study of hydrogen-bonded acetonitrile–water complex // *International journal of quantum chemistry*. – 2005. – T. 102. – №. 1. – C. 106-111.
190. Bakó I., Megyes T., Pálincás G. Structural investigation of water–acetonitrile mixtures: An ab initio, molecular dynamics and X-ray diffraction study // *Chemical physics*. – 2005. – T. 316. – №. 1–3. – C. 235-244.
191. Duvernay F. et al. Photochemical dehydration of acetamide in a cryogenic matrix // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – T. 9. – №. 9. – C. 1099-1106.
192. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. Acetonitrile–water hydrogen-bonded interaction: Matrix-isolation infrared and ab initio computation // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – T. 1094. – C. 118-129.
193. Lundell J., Krajewska M., Räsänen M. Matrix isolation fourier transform infrared and ab initio studies of the 193-nm-induced photodecomposition of formamide // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – T. 102. – №. 33. – C. 6643-6650.
194. Knudsen R., Sala O., Hase Y. A low temperature matrix isolation infrared study of acetamides. II. Thioacetamide and some deuterated derivatives // *Journal of molecular structure*. – 1994. – T. 321. – №. 3. – C. 197-203.
195. Fournier J. et al. Fluorescence and thermoluminescence of  $\text{N}_2\text{O}$ , CO, and  $\text{CO}_2$  in an argon matrix at low temperature // *The Journal of Chemical Physics*. – 1979. – T. 70. – №. 12. – C. 5726-5730.
196. Lawrence W. G., Apkarian V. A. Two-photon induced exciton mediated dissociation of  $\text{N}_2\text{O}$  and photomobility of O atoms in crystalline Xe // *The Journal of chemical physics*. – 1992. – T. 97. – №. 9. – C. 6199-6207.
197. Yang Z., Pan N. Computational studies of ion–neutral reactions of astrochemical relevance: Formation of hydrogen peroxide, acetamide, and amino acetonitrile // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2015. – T. 378. – C. 364-368.

198. Lukianova M. A. et al. Radiation-induced transformations of HCN... C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN... C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HCN... C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> complexes in noble gas matrices: Synthesis of C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>N molecules in cryogenic media // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2021. – T. 180. – C. 109232.
199. Sosulin I. S. et al. A matrix isolation and Ab initio study on C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>...HCN complex: An unusual example of hydrogen bonding // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – T. 1231. – C. 129910.
200. Volosatova A. D., Zasimov P. V., Feldman V. I. Radiation-induced Transformation of the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...NH<sub>3</sub> Complex in Cryogenic Media: Identification of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...NH<sub>2</sub><sup>•</sup> Complex and Evidence of Cold Synthetic Routes // *Journal of Chemical Physics*. – 2022. – принята к печати, <https://doi.org/10.1063/5.0121523>.
201. King C. M., Nixon E. R. Matrix-Isolation Study of the Hydrogen Cyanide Dimer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – T. 48. – №. 4. – C. 1685-1695.
202. Satoshi K., Takayanagi M., Nakata M. Infrared spectra of (HCN)<sub>n</sub> clusters in low-temperature argon matrices // *Journal of molecular structure*. – 1997. – T. 413. – C. 365-369.
203. Milligan D. E., Jacox M. E. Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Study of the Products of the Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Methane in Ar and N<sub>2</sub> Matrices. The Infrared Spectrum of the Free Radical CH<sub>3</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – T. 47. – №. 12. – C. 5146–5156.
204. Nguyen M. T. et al. Calculated properties of the weak complexes between methane and hydrogen cyanide // *Chemical physics letters*. – 1990. – T. 167. – №. 3. – C. 227-232.
205. Legon A. C., Wallwork A. L. The pairwise interaction of methane with hydrogen cyanide: a surprising result from rotational spectroscopy // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – №. 9. – C. 588-590.
206. Legon A. C., Wallwork A. L. Methane as a proton acceptor: rotational spectrum and internal dynamics of a weakly bound dimer of methane and hydrogen cyanide // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – T. 88. – №. 1. – C. 1-9.

207. Raghavendra B., Arunan E. Hydrogen bonding with a hydrogen bond: The methane–water complex and the penta-coordinate carbon // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – T. 467. – №. 1–3. – C. 37-40.
208. Kameneva S. V., Tyurin D. A., Feldman V. I. Characterization of the 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.
209. Komasa J., Szalewicz K., Leszczyński J. Does the methyl group form a hydrogen bond? Ab initio post-Hartree–Fock study on ethane–hydrogen cyanide complex // *Chemical physics letters*. – 1998. – T. 285. – №. 5–6. – C. 449-454.
210. Kameneva S. V. et al. Matrix isolation and ab initio study on HCN/CO<sub>2</sub> system and its radiation-induced transformations: Spectroscopic evidence for HCN $\cdots$ CO<sub>2</sub> and trans-HCNH $\cdots$ CO<sub>2</sub> complexes // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – T. 145. – №. 21. – C. 214309.
211. Feldman V. et al. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – T. 5. – №. 9. – C. 1769-1774.
212. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G. "Ion Energetics Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (retrieved October 1, 2022). DOI: 10.18434/T4D303.
213. Shaw D. H., Pritchard H. O. The Photoisomerization of Gaseous Methyl Isocyanide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – T. 70. – №. 4. – C. 1230-1234.
214. Dunning B. K., Shaw D. H., Pritchard H. O. Photochemical behavior of isocyanides // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – T. 75. – №. 4. – C. 580-581.
215. Nguyen T. L. et al. Unimolecular reaction of methyl isocyanide to acetonitrile: A high-level theoretical study // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – T. 9. – №. 10. – C. 2532-2538.
216. Fraser G. T., Leopold K. R., Klemperer W. The structure of NH<sub>3</sub>–acetylene // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – T. 80. – №. 4. – C. 1423-1426.

217. Liu Y., Suhm M. A., Botschwina P. Supersonic jet FTIR and quantum chemical investigations of ammonia/acetylene clusters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – T. 6. – №. 19. – C. 4642-4651.
218. Liu X., Xu Y. Infrared and microwave spectra of the acetylene–ammonia and carbonyl sulfide–ammonia complexes: a comparative study of a weak C–H···N hydrogen bond and an S···N bond // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – T. 13. – №. 31. – C. 14235-14242.
219. Frisch M. J., Pople J. A., Del Bene J. E. Hydrogen bonds between first-row hydrides and acetylene // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – T. 78. – №. 6. – C. 4063-4065.
220. Spoliti M., Bencivenni L., Ramondo F. An ab initio HF-SCF and MP2 study of hydrogen bonding and van der Waals interactions: low frequency vibrations of bimolecular complexes // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1994. – T. 303. – C. 185-203.
221. Hartmann M., Radom L. The Acetylene–Ammonia Dimer as a Prototypical C–H···N Hydrogen-Bonded System: An Assessment of Theoretical Procedures // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104. – №. 5. – C. 968-973.
222. Hartmann M., Wetmore S. D., Radom L. C–H···X Hydrogen Bonds of Acetylene, Ethylene, and Ethane with First- and Second-Row Hydrides // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – T. 105. – №. 18. – C. 4470-4479.
223. Fraser G. T. et al. Microwave and infrared characterization of several weakly bound NH<sub>3</sub> complexes // *The Journal of chemical physics*. – 1985. – T. 82. – №. 6. – C. 2535-2546.
224. Parr J. A. et al. Imaging the State-Specific Vibrational Predissociation of the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub> Hydrogen-Bonded Dimer // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – T. 111. – №. 31. – C. 7589-7598.
225. Hilpert G., Fraser G. T., Pine A. S. Vibrational couplings and energy flow in complexes of NH<sub>3</sub> with HCN, HCCH, and HCCCCH // *The Journal of chemical physics*. – 1996. – T. 105. – №. 15. – C. 6183-6191.
226. Jeng M. L. H., DeLaat A. M., Ault B. S. Infrared matrix isolation study of hydrogen bonds involving carbon-hydrogen bonds: alkynes with nitrogen bases // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – T. 93. – №. 10. – C. 3997-4000.

227. Liu X., Xu Y. A new sub-band of the acetylene–ammonia complex in the vicinity of  $\nu_4$  mode of ammonia // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2012. – T. 275. – C. 28-30.
228. Golovkin A. V. et al. Acetylene associates  $(C_2H_2)_n$  ( $n=2-4$ ). IR-spectra in argon matrixes and quantum-chemical calculations // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – T. 1049. – C. 392-399.
229. Abouaf-Marguin L., Jacox M. E., Milligan D. E. The rotation and inversion of normal and deuterated ammonia in inert matrices // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1977. – T. 67. – №. 1-3. – C. 34-61.
230. Girardet C., Lafhlifi A. Infrared profile of  $NH_3$  trapped in argon matrix // *The Journal of chemical physics*. – 1985. – T. 83. – №. 11. – C. 5506-5519.
231. Süzer S., Andrews L. FTIR spectra of ammonia clusters in noble gas matrices // *The Journal of chemical physics*. – 1987. – T. 87. – №. 9. – C. 5131-5140.
232. Engdahl A., Nelander B. The acetylene-water complex. A matrix isolation study // *Chemical physics letters*. – 1983. – T. 100. – №. 2. – C. 129-132.
233. Nelander B., Nord L. Complex between water and ammonia // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1982. – T. 86. – №. 22. – C. 4375-4379.
234. Engdahl A., Nelander B. The intramolecular vibrations of the ammonia water complex. A matrix isolation study // *The Journal of chemical physics*. – 1989. – T. 91. – №. 11. – C. 6604-6612.
235. Yeo G. A., Ford T. A. The matrix isolation infrared spectrum of the water–ammonia complex // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1991. – T. 47. – №. 3-4. – C. 485-492.
236. Herman M. et al. Vibrational Spectroscopic Database on Acetylene,  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  ( $^{12}C_2H_2$ ,  $^{12}C_2B_2$ , and  $^{13}C_2H_2$ ) // *Journal of physical and chemical reference data*. – 2003. – T. 32. – №. 3. – C. 921-1361.
237. Rutkowski K. S. et al. Infrared studies of acetylene dissolved in liquefied Ar, Kr,  $N_2$ , CO, and  $CO_2$  // *Journal of molecular structure*. – 2002. – T. 614. – №. 1-3. – C. 305-313.
238. Andrews L. et al. Infrared spectrum of  $CCH^+$  in solid argon and neon // *The Journal of chemical physics*. – 1999. – T. 110. – №. 9. – C. 4457-4466.

239. 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.
240. Milligan D. E., Jacox M. E. Matrix-Isolation Infrared Spectrum of the Free Radical  $\text{NH}_2$  // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – T. 43. – №. 12. – C. 4487-4493.
241. Chou S.L. et al. Electronic and vibrational absorption spectra of  $\text{NH}_2$  in solid Ne // *ACS omega*. – 2019. – T. 4. – №. 1. – C. 2268-2274.
242. Suzer S., Andrews L. Matrix infrared study of  $\text{NH}_2^-$  produced by electron impact on  $\text{NH}_3$  // *The Journal of chemical physics*. – 1988. – T. 89. – №. 8. – C. 5347-5349.
243. Rosengren K., Pimentel G. C. Infrared detection of diimide,  $\text{N}_2\text{H}_2$ , and imidogen,  $\text{NH}$ , by the matrix isolation method // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – T. 43. – №. 2. – C. 507-516.
244. Tanskanen H. et al. 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.
245. 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.
246. Dubost H. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // *Chemical Physics*. – 1976. – T. 12. – №. 2. – C. 139-151.
247. 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.
248. Forney D., Jacox M.E., 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.
249. Tipton T. et al. Experimental and theoretical studies of the infrared spectra of hydrazines:  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3\text{D}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2\text{HD}_3$ , and  $\text{N}_2\text{D}_4$  // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – T. 93. – №. 8. – C. 2917-2927.
250. 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.

251. Mai T. V. T., Huynh L. K. Ab initio kinetics of the  $C_2H_2 + NH_2$  reaction: a revisited study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – T. 21. – №. 31. – C. 17232-17239.
252. Ennis C. P. et al. Identification of the water amidogen radical complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131. – №. 4. – C. 1358-1359.
253. Qian J., Fu H., Anderson S. L. Dynamics of the  $C_2H_2^+ + ND_3$  reaction: A vibrational-mode-selective scattering study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – T. 101. – №. 36. – C. 6504-6512.
254. Turner A. M. et al. A Photoionization Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometric Study on the Detection of Ethynamine ( $HCCNH_2$ ) and 2H-Azirine ( $c-H_2CCHN$ ) // *ChemPhysChem*. – 2021. – T. 22. – №. 10. – C. 985-994.
255. Yang X., Maeda S., Ohno K. Global investigation on the potential energy surface of  $CH_3CN$ : Application of the scaled hypersphere search method // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – T. 109. – №. 32. – C. 7319-7328.
256. Legon A. C., Wallwork A. L., Warner H. E. Do methyl groups form hydrogen bonds? An answer from the rotational spectrum of ethane—hydrogen cyanide // *Chemical physics letters*. – 1992. – T. 191. – №. 1–2. – C. 98-101.
257. 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.

## Благодарности

Автор выражает уважение и благодарность своему научному руководителю – доктору химических наук, профессору Фельдману Владимиру Исаевичу за чуткое руководство и постоянную поддержку.

Автор выражает признательность Тюльпиной Ирине Викторовне, Барановой Ирине Александровне и Тюрину Даниилу Александровичу за неоценимую экспериментальную и методическую помощь в данной работе. Автор благодарит Сосулина Илью Сергеевича, Брилинг Ксению Романовну и Дробкина Владимира Дмитриевича за их вклад в данную работу. Автор выражает сердечную признательность Лукьяновой Марии Антоновне за ее вклад в данную работу, плодотворное обсуждение научных результатов и бесконечную поддержку. Автор выражает глубочайшую благодарность Каменевої Светлане Владимировне за ее вклад в данную работу и мудрое наставничество в начале научного пути автора.

Автор выражает свою признательность и благодарность 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 данную работу своему мужу, Засимову Павлу Валерьевичу, и выражает благодарность за огромный вклад в данную работу и бесконечную заботу, без которой эту работу завершить бы не удалось.

Автор посвящает данную работу своему близкому другу, Бутримову Михаилу Алексеевичу, за неутомимый интерес к данной работе и неоценимую моральную поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-33-00980\18) и РНФ (грант 21-13-00195).

## Приложение А

Таблица А1 – Геометрии CH<sub>4</sub>, HCN, HNC, CH<sub>4</sub>⋯HCN и CH<sub>4</sub>⋯HNC,  
оптимизированные на уровне MP2/L4a\_3.

Элемент	Координата, Å		
	x	y	z
CH <sub>4</sub> <i>T<sub>d</sub></i>			
C	-0.00000048	-0.00000097	0.00000093
H	-1.02719963	0.02441586	0.34540260
H	0.66885911	0.06469421	0.85057660
H	0.17790985	0.83804485	-0.66412629
H	0.18043115	-0.92715395	-0.53185385
HCN <i>C<sub>∞v</sub></i>			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
N	-1.16279490	0.00000000	0.00000000
H	1.06409427	0.00000000	0.00000000
HNC <i>C<sub>∞v</sub></i>			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
N	1.17263600	0.00000000	0.00000000
H	2.16897334	0.00000000	0.00000000
CH <sub>4</sub> ⋯HCN <i>C<sub>3v</sub></i>			
C	-0.41667790	0.82359006	-1.03563258
H	-1.28593719	0.35642401	-0.58461354
H	0.10683703	1.42209367	-0.29739163
H	-0.74212853	1.46695943	-1.84463105
H	0.24711283	0.06349531	-1.43427081
H	0.36717777	-0.72574776	0.91253609
C	0.68715136	-1.35819188	1.70787219
N	1.03646463	-2.04862284	2.57613133
CH <sub>4</sub> ⋯HNC <i>C<sub>3v</sub></i>			
C	-0.37262762	0.63413896	-1.04884712
H	-1.22349605	0.53301769	-0.38213928
H	0.41899572	1.19722331	-0.56410991
H	-0.68782768	1.17057691	-1.93584910
H	-0.00935699	-0.34524234	-1.34472953
H	0.31733371	-0.54003284	0.89318760
C	0.94904371	-1.61509558	2.67132493
N	0.60793521	-1.03458611	1.71116240

Таблица А2 – Рассчитанные энергии (а.е.) CH<sub>4</sub>, HCN, HNC, CH<sub>4</sub>⋯HCN и CH<sub>4</sub>⋯HNC.  $E_{\infty}$  – энергия, экстраполированная к CBS,  $E_4^{HF}$  – энергия HF/L4a\_3,  $E_{\infty c}^{MP2}$ ,  $E_{3c}^{MP2}$ ,  $E_{4c}^{MP2}$  – энергии корреляции MP2/CBS, MP2/L4a\_3 и MP2/L3a\_3.

ZPVE рассчитаны на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3.

Соединение	$E_4^{HF}$	$E_{3c}^{MP2}$	$E_{4c}^{MP2}$	$E_{\infty c}^{MP2}$	$E_{\infty}$	ZPVE
CH <sub>4</sub>	-40.21709709	-0.211989020	-0.215166487	-0.219014283	-40.4361114	0.045416
HCN	-92.91416972	-0.374579629	-0.380486119	-0.387638662	-93.3018084	0.015871
HNC	-92.89987067	-0.360331577	-0.366336168	-0.373607508	-93.2734782	0.015572
CH <sub>4</sub> ⋯HCN	-133.1311506	-0.588466710	-0.597494001	-0.608425719	-133.739576	0.062169
CH <sub>4</sub> ⋯HNC	-133.1167708	-0.575398877	-0.584511517	-0.595546590	-133.712317	0.062088

Таблица А3 – Неотмасштабированные гармонические частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК интенсивности ( $\text{км моль}^{-1}$ , приведены в скобках с учётом вырожденности колебаний) для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$  и  $\text{CH}_4\cdots\text{HNC}$ , вычисленные на уровне  $\text{MP2/L4a}_3/\text{MP2/L4a}_3$ , и соответствующие

«комплексно-индуцированные сдвиги».

Курсивом обозначены неприводимые представления соответствующих колебательных мод.

Мода колебаний	$\text{CH}_4$		$\text{HCN}$		$\text{HNC}$		$\text{CH}_4\cdots\text{HCN}$		Сдвиг	$\text{CH}_4\cdots\text{HNC}$		Сдвиг
Межмол.							38.8 (48.5)	<i>E</i>		60.6 (47.0)	<i>E</i>	
Межмол.							80.0 (0.4)	<i>A<sub>1</sub></i>		106.0 (1.1)	<i>A<sub>1</sub></i>	
Межмол.							117.4 (2.5)	<i>E</i>		121.4 (1.0)	<i>E</i>	
$\text{HCN (HNC)}$ деф.			729.8 (70.8)	<i>Π</i>	492.2 (247.5)	<i>Π</i>	743.2 (53.4)	<i>E</i>	+13.4	532.4 (184.6)	<i>E</i>	+40.2
$\text{CH}_3$ d-деф.	1349.7 (11.7)	<i>T<sub>2</sub></i>					1349.8 (20.1)	<i>A<sub>1</sub></i>	+0.1	1352.0 (24.1)	<i>A<sub>1</sub></i>	+2.3
$\text{CH}_3$ d-деф.	1349.8 (23.5)	<i>T<sub>2</sub></i>					1352.8 (24.9)	<i>E</i>	+3.0	1353.7 (25.4)	<i>E</i>	+3.9
$\text{CH}_3$ d-деф.	1584.9 (0.0)	<i>E</i>					1587.8 (0.5)	<i>E</i>	+2.9	1591.0 (0.4)	<i>E</i>	+6.1
$\text{CN}$ вал.			2038.1 (0.1)	$\Sigma^+$	2029.3 (34.6)	$\Sigma^+$	2037.2 (0.6)	<i>A<sub>1</sub></i>	-0.9	2028.6 (21.5)	<i>A<sub>1</sub></i>	-0.7
$\text{CH}_3$ с-вал.	3075.1 (0.0)	<i>A<sub>1</sub></i>					3067.7 (3.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	-7.4	3062.8 (5.8)	<i>A<sub>1</sub></i>	-12.3
$\text{CH}_3$ d-вал.	3213.6 (30.1)	<i>T<sub>2</sub></i>					3204.3 (21.3)	<i>E</i>	-9.3	3198.8 (16.4)	<i>E</i>	-14.8
$\text{CH}_3$ d-вал.	3213.7 (15.1)	<i>T<sub>2</sub></i>					3214.1 (14.5)	<i>A<sub>1</sub></i>	+0.4	3214.8 (11.4)	<i>A<sub>1</sub></i>	+1.1
$\text{CH (NH)}$ вал.			3468.6 (77.8)	$\Sigma^+$	3821.4 (263.1)	$\Sigma^+$	3452.0 (160.4)	<i>A<sub>1</sub></i>	-16.6	3770.0 (560.8)	<i>A<sub>1</sub></i>	-51.4

## Приложение Б

Таблица Б1 – Геометрии  $C_2H_2 \cdots NH_3$ ,  $C_2H_2 \cdots NH_2^*$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$  и  $NH_2^*$ ,  
оптимизированные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 и UCCSD(T)/L2a\_3.

Элемент	Координата, Å		
	x	y	z
$C_2H_2 \cdots NH_3$ $C_{3v}$			
C	0.00000000	0.00000000	-1.52009787
C	0.00000000	0.00000000	-2.72944580
H	0.00000000	0.00000000	-0.44828693
H	0.00000000	0.00000000	-3.79253795
N	0.00000000	0.00000000	1.83385627
H	-0.46912797	-0.81255349	2.21883742
H	-0.46912797	0.81255349	2.21883742
H	0.93825595	0.00000000	2.21883742
$C_2H_2 \cdots NH_2^*$ $C_{2v}$			
C	0.00000000	0.00000000	-1.28899684
C	0.00000000	0.00000000	-2.49789406
H	0.00000000	0.00000000	-0.21989277
H	0.00000000	0.00000000	-3.56095434
N	0.00000000	0.00000000	2.09915835
H	0.00000000	-0.80553613	2.73428983
H	0.00000000	0.80553613	2.73428983
$C_2H_2$ $D_{\infty h}$			
C	0.00000000	0.00000000	0.60370412
C	0.00000000	0.00000000	-0.60370412
H	0.00000000	0.00000000	1.66691669
H	0.00000000	0.00000000	-1.66691669
$NH_3$ $C_{3v}$			
N	0.00000000	0.00000000	-0.28783021
H	-0.46913450	-0.81256479	0.09594340
H	-0.46913450	0.81256479	0.09594340
H	0.93826900	0.00000000	0.09594340
$NH_2^*$ $C_{2v}$			
N	0.00000000	0.00000000	-0.42639823
H	0.00000000	-0.80311529	0.21319911
H	0.00000000	0.80311529	0.21319911

Таблица Б2 – Рассчитанные энергии (а.е.)  $C_2H_2 \cdots NH_3$ ,  $C_2H_2 \cdots NH_2^*$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$  и  $NH_2^*$  соединений.  $E_\infty$  – энергия, экстраполированная к CBS,  $E_3^{HF}$  – энергия HF/L3a\_3,  $E_2^{CCSD}$ ,  $E_3^{CCSD}$  – 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 CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3 и UCCSD(T)/L2a\_3//UCCSD(T)/L2a\_3.

Соединение	$E_3^{HF}$	$E_2^{CCSD}$	$E_3^{CCSD}$	$E_2^{(T)}$	$E_3^{(T)}$	$E_\infty$	ZPVE
$C_2H_2 \cdots NH_3$	-133.08331244	-0.58922667	-0.60619641	-0.02670299	-0.02769602	-133.73285734	0.062644
$C_2H_2 \cdots NH_2^*$	-132.45011839	-0.54219117	-0.55792778	-0.02441273	-0.02534203	-133.04790812	0.047255
$C_2H_2$	-76.85488753	-0.33114038	-0.34042234	-0.01758269	-0.01817707	-77.22207794	0.026404
$NH_3$	-56.22461040	-0.25637915	-0.26411174	-0.00868555	-0.00908327	-56.50490615	0.034371
$NH_2^*$	-55.59193426	-0.20977015	-0.21627985	-0.00650658	-0.00684377	-55.82103702	0.019083

Таблица Б3 – Неотмасштабированные гармонические частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК интенсивности ( $\text{км моль}^{-1}$ , приведены в скобках с учётом вырожденности колебаний) для  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$ , вычисленные на уровне CCSD(T)/L2a\_3//CCSD(T)/L2a\_3, и соответствующие «комплексно-индуцированные сдвиги».

Курсивом обозначены неприводимые представления соответствующих колебательных мод.

Мода колебаний	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2$		$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$		$\text{NH}_3$		$^{12}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$		Сдвиг	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{NH}_3$		Сдвиг
Межмол.							72.9 (37.7)	<i>E</i>		71.6 (36.2)	<i>E</i>	
Межмол.							129.3 (1.8)	<i>A<sub>1</sub></i>		127.4 (1.7)	<i>A<sub>1</sub></i>	
Межмол.							203.4 (43.1)	<i>E</i>		201.4 (44.7)	<i>E</i>	
CH <i>s</i> -деф.	591.8 (0.0)	<i>Π<sub>u</sub></i>	582.9 (0.0)	<i>Π<sub>u</sub></i>			623.4 (26.7)	<i>E</i>	+31.6	616.1 (25.5)	<i>E</i>	+33.2
CH <i>a</i> -деф.	743.9 (178.2)	<i>Π<sub>g</sub></i>	741.7 (177.1)	<i>Π<sub>g</sub></i>			834.9 (140.7)	<i>E</i>	+91.0	832.3 (140.8)	<i>E</i>	+90.6
NH <i>s</i> -деф.					1056.5 (129.3)	<i>A<sub>1</sub></i>	1088.8 (143.2)	<i>A<sub>1</sub></i>	+32.3	1088.8 (143.1)	<i>A<sub>1</sub></i>	+32.3
NH <i>d</i> -деф.					1676.7 (27.0)	<i>E</i>	1676.2 (30.3)	<i>E</i>	-0.5	1676.2 (30.3)	<i>E</i>	-0.5
CC сал.	2000.7 (0.0)	$\sum_g^+$	1935.8 (0.0)	$\sum_g^+$			1993.4 (15.8)	<i>A<sub>1</sub></i>	-7.3	1929.6 (13.9)	<i>A<sub>1</sub></i>	-6.2
CH <i>a</i> -вал.	3411.9 (80.3)	$\sum_u^+$	3401.7 (79.9)	$\sum_u^+$			3320.3 (322.7)	<i>A<sub>1</sub></i>	-91.6	3307.0 (323.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	-94.7
NH <i>c</i> -вал.					3470.8 (5.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	3467.9 (3.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	-2.9	3468.2 (2.6)	<i>A<sub>1</sub></i>	-2.6
CH <i>c</i> -вал.	3506.2 (0.0)	$\sum_g^+$	3481.5 (0.0)	$\sum_g^+$			3478.6 (0.0)	<i>A<sub>1</sub></i>	-27.6	3455.9 (0.9)	<i>A<sub>1</sub></i>	-25.6
NH <i>d</i> -вал.					3603.4 (5.5)	<i>E</i>	3598.7 (11.1)	<i>E</i>	-4.7	3598.7 (11.1)	<i>E</i>	-4.7

## Приложение В

Таблица В1 – Геометрии  $C_2H_6 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6$  и  $HCN$ ,  
оптимизированные на уровне MP2/L4a\_3.

Элемент	Координата, Å		
	x	y	z
$C_2H_6 \cdots HCN$ I $C_s$			
C	-1.58650472	0.81444090	0.00000000
C	-1.77196408	-0.69418820	0.00000000
H	-2.54250921	1.33260439	0.00000000
H	-2.32465209	-1.01952203	-0.87777001
H	-2.32465209	-1.01952203	0.87777001
H	-1.03702911	1.14178012	-0.88032497
H	-1.03702911	1.14178012	0.88032497
H	-0.81362243	-1.20696491	0.00000000
H	1.76244503	1.55684973	0.00000000
C	1.83270166	0.49497602	0.00000000
N	1.90610599	-0.66591318	0.00000000
$C_2H_6 \cdots HCN$ II $C_s$			
C	-2.02175661	0.41704963	0.00000000
C	-1.74658195	-1.07835613	0.00000000
H	-2.59211033	0.70829504	-0.87790756
H	-1.18610427	-1.38057611	-0.88320050
H	-2.67141668	-1.64921918	0.00000000
H	-1.10154989	0.99688627	0.00000000
H	-2.59211033	0.70829504	0.87790756
H	-1.18610427	-1.38057611	0.88320050
H	0.89854272	-0.73446592	0.00000000
C	1.68375734	-0.01458369	0.00000000
N	2.53711859	0.77578817	0.00000000
$C_2H_6 \cdots HCN$ III $C_{3v}$			
C	0.00000000	0.00000000	-3.11663903
C	0.00000000	0.00000000	-1.59614987
H	-0.50693314	-0.87803396	-3.50753261
H	0.50855509	-0.88084325	-1.20857723
H	-1.01711018	0.00000000	-1.20857723
H	1.01386628	0.00000000	-3.50753261
H	-0.50693314	0.87803396	-3.50753261
H	0.50855509	0.88084325	-1.20857723
H	0.00000000	0.00000000	0.99291511
C	0.00000000	0.00000000	2.05843694
N	0.00000000	0.00000000	3.22147780
$C_2H_6$ $D_{3d}$			
C	0.00000000	0.00000000	-0.76014783
C	0.00000000	0.00000000	0.76014783
H	0.87759723	0.50668100	-1.15371192
H	0.00000000	1.01336199	1.15371192
H	0.87759723	-0.50668100	1.15371192
H	-0.87759723	0.50668100	-1.15371192
H	0.00000000	-1.01336199	-1.15371192
H	-0.87759723	-0.50668100	1.15371192
$HCN$ $C_{\infty v}$			
H	-0.00000001	0.00000000	-1.62721064
C	0.00000000	0.00000000	-0.56311630
N	0.00000000	0.00000000	0.59967844

Таблица В2 – Рассчитанные энергии (а.е.)  $C_2H_6 \cdots HCN$ ,  $C_2H_6$  и  $HCN$ .  $E_\infty$  – энергия, экстраполированная к CBS,  $E_4^{HF}$  – энергия HF/L4a\_3,  $E_{\infty c}^{MP2}$ ,  $E_{3c}^{MP2}$ ,  $E_{4c}^{MP2}$  – энергии корреляции MP2/CBS, MP2/L4a\_3 и MP2/L3a\_3.

ZPVE рассчитаны на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3.

Соединение	$E_4^{HF}$	$E_{3c}^{MP2}$	$E_{4c}^{MP2}$	$E_{\infty c}^{MP2}$	$E_\infty$	ZPVE
$C_2H_6$	-79.26673072	-0.39620993	-0.40227942	-0.40962935	-79.67636007	0.075704
HCN	-92.91416954	-0.37457959	-0.38048605	-0.38763856	-93.3018081	0.015871
$C_2H_6 \cdots HCN$ (I)	-172.1793765	-0.77460605	-0.78647305	-0.80084350	-172.98022	0.092276
$C_2H_6 \cdots HCN$ (II)	-172.1800144	-0.7738687	-0.78579019	-0.80022660	-172.980241	0.092392
$C_2H_6 \cdots HCN$ (III)	-172.1809057	-0.7729075	-0.78480241	-0.79920670	-172.9801124	0.092296

Таблица В3 – Неотмасштабированные гармонические частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) и ИК интенсивности ( $\text{km mol}^{-1}$ , приведены в скобках с учётом вырожденности колебаний) для  $\text{C}_2\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{HCN}$ , вычисленные на уровне MP2/L4a\_3//MP2/L4a\_3.

Мода колебаний	HCN	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ (I)	$\text{C}_2\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ (II)	$\text{C}_2\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ (III)
Межмол.			32.0 (25)	22.0 (16)	17.4 (14)
Межмол.			34.4 (31)	35.0 (20)	30.7 (17)
Межмол.			79.6 (1)	90.8 (19)	64.2 (9)
Межмол.			89.7 (5)	99.9 (1)	65.4 (11)
Межмол.			90.4 (1)	108.7 (2)	98.7 (1)
$\text{C}_2\text{H}_6$ торс.		317.0 (0)	325.5 (0)	335.0 (0)	316.5 (0)
HCN деф.	729.8 (35)		725.6 (42)	738.6 (46)	743.5 (25)
HCN деф.	729.8 (35)		733.1 (31)	742.3 (25)	743.6 (26)
$\text{CH}_3$ маятн.		828.9 (3)	829.9 (4)	827.7 (3)	841.5 (3)
$\text{CH}_3$ маятн.		828.9 (3)	830.7 (5)	831.1 (3)	841.5 (3)
CC вал.		1030.7 (0)	1030.6 (0)	1029.1 (0)	1033.1 (0)
$\text{CH}_3$ маятн.		1230.6 (0)	1228.8 (0)	1228.1 (0)	1237.0 (0)
$\text{CH}_3$ маятн.		1230.7 (0)	1232.5 (0)	1229.9 (0)	1237.2 (0)
$\text{CH}_3$ s-деф.		1413.7 (1)	1409.5 (2)	1412.0 (2)	1417.0 (2)
$\text{CH}_3$ s-деф.		1430.9 (0)	1429.9 (1)	1433.4 (1)	1432.6 (1)
$\text{CH}_3$ d-деф.		1522.5 (9)	1520.6 (6)	1521.1 (4)	1522.3 (8)
$\text{CH}_3$ d-деф.		1522.5 (9)	1521.6 (7)	1523.7 (3)	1522.4 (8)
$\text{CH}_3$ d-деф.		1522.9 (0)	1523.2 (2)	1527.6 (6)	1525.1 (1)
$\text{CH}_3$ d-деф.		1523.0 (0)	1526.2 (4)	1528.6 (7)	1525.2 (1)
$\text{CH}_3$ c-вал.	2038.1 (0)		2035.1 (0)	2036.1 (0)	2037.2 (1)
$\text{CH}_3$ c-вал.		3079.2 (0)	3071.6 (17)	3068.7 (21)	3064.8 (36)
$\text{CH}_3$ c-вал.		3081.8 (47)	3081.7 (30)	3082.3 (21)	3085.5 (27)
$\text{CH}_3$ d-вал.		3155.8 (0)	3148.6 (3)	3145.2 (8)	3148.8 (5)
$\text{CH}_3$ d-вал.		3155.9 (0)	3154.4 (9)	3154.1 (1)	3148.9 (5)
$\text{CH}_3$ d-вал.		3177.7 (44)	3173.8 (41)	3174.9 (47)	3178.6 (29)
$\text{CH}_3$ d-вал.		3177.7 (44)	3178.2 (33)	3177.8 (28)	3178.7 (28)
CH вал.	3468.6 (78)		3467.7 (72)	3452.1 (124)	3455.8 (187)