

# Интермедиаты радиационно-химических превращений молекул HCN и комплексов HCN/CO<sub>2</sub> в матрицах твердых благородных газов

Каменева С.В., Тюрин Д.А., Фельдман В.И.

Лаборатория ХВЭ  
Кафедра электрохимии  
Химический факультет  
МГУ им. М.В. Ломоносова

# Объекты исследований

**Интермедиаты астрохимических реакций:  
HCN, HNC, H<sub>2</sub>CN, HCNH и др.**

**Производные HCN – прекурсоры  
азотсодержащих органических молекул.**

**Механизмы радиационно-химических и  
фотохимических процессов недостаточно  
изучены.**

**Реакции HCN с кислородсодержащими  
молекулами – возможность  
предбиологического синтеза.**

# Направления исследований

---

Изучение механизмов радиационно-индуцированных и термических реакций в системах HCN-Ng.

---

Особенности радиационной химии тройных систем HCN-CO<sub>2</sub>-Ng.

# Методика эксперимента

## Схема эксперимента

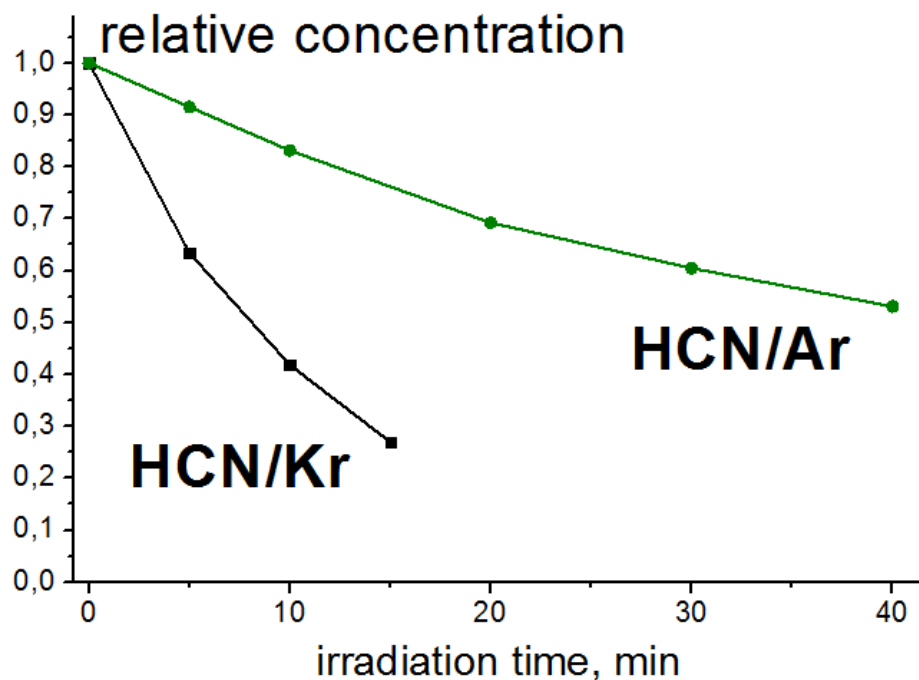
- Приготовление газовой смеси
- Осаждение (7 - 25 K)
- Облучение (X-rays, 7K)
- Отжиг (от 7 до 50 K)
- Фотолиз (LED)
- Запись спектров

ИК-криостат



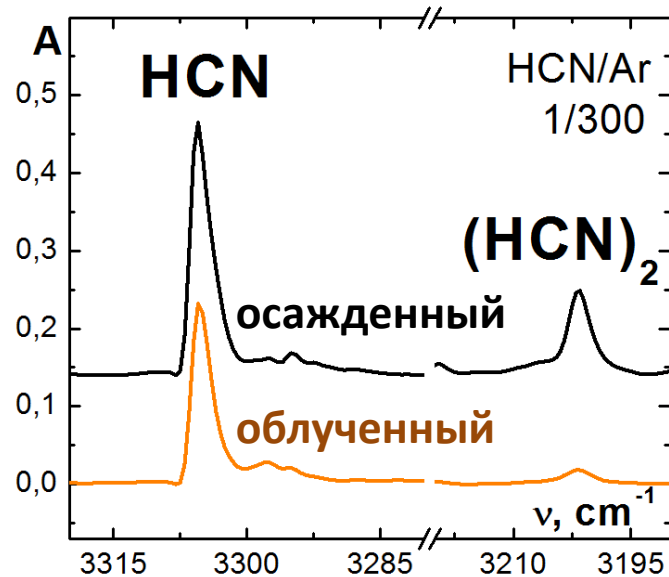
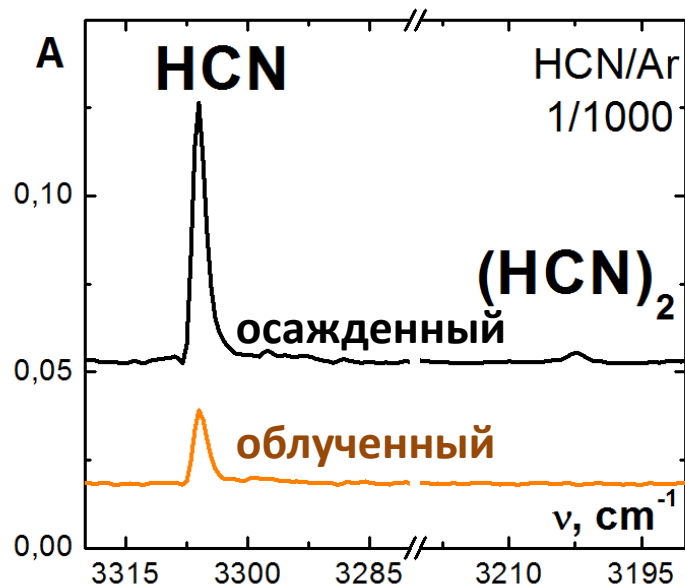
Исследуемые системы:  $\text{HCN/Ng}$  и  $\text{HCN/CO}_2/\text{Ng}$   
 $\text{Ng} = \text{Ne, Ar, Kr, Xe}$

# Радиолиз HCN



Kr  $G_0(-\text{HCN}) = 1.8$  молек./100эВ

Ar  $G_0(-\text{HCN}) = 2.2$  молек./100эВ

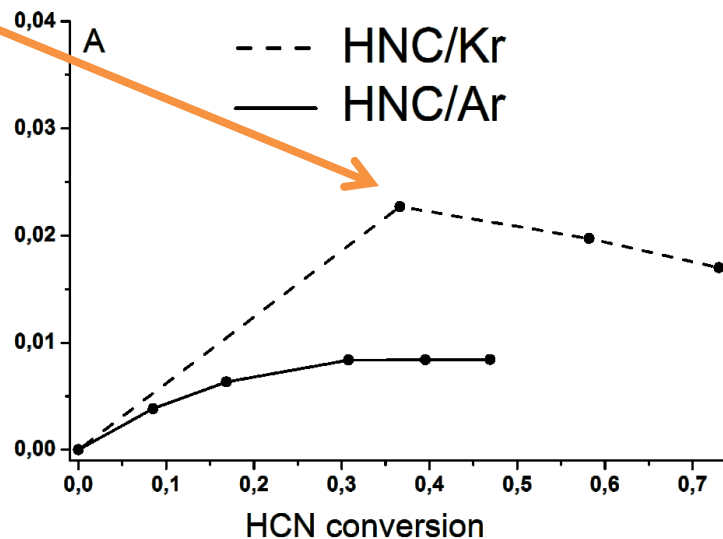
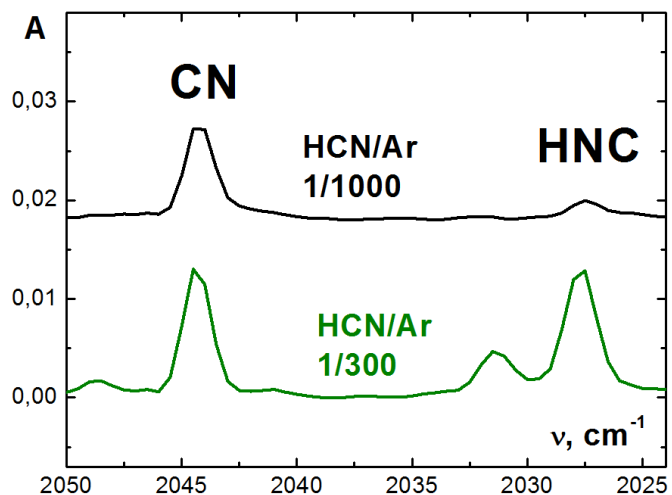
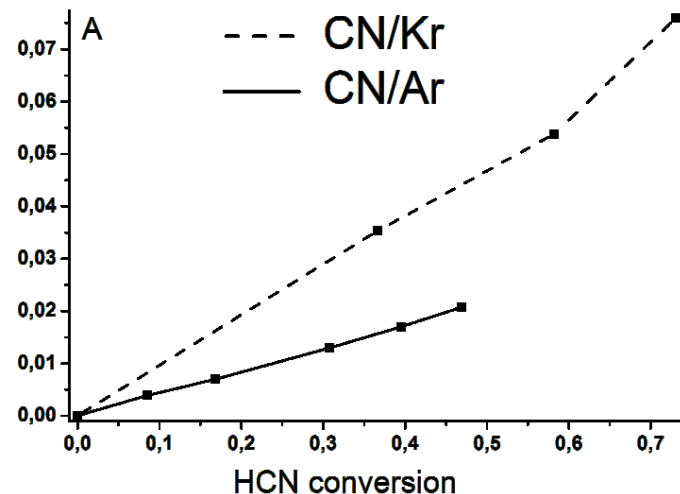


# Механизмы образования CN и HNC

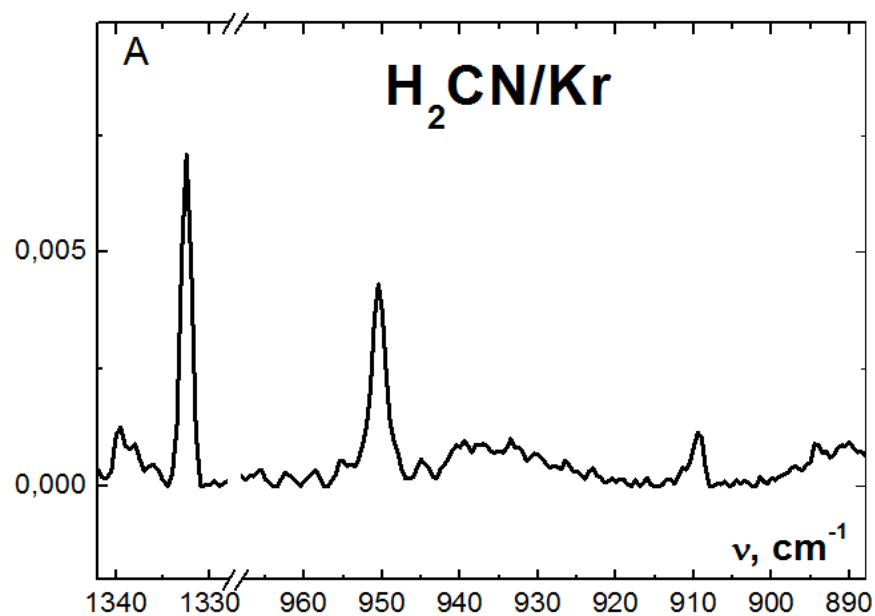
## Радиолиз HCN



## Радиолиз HNC



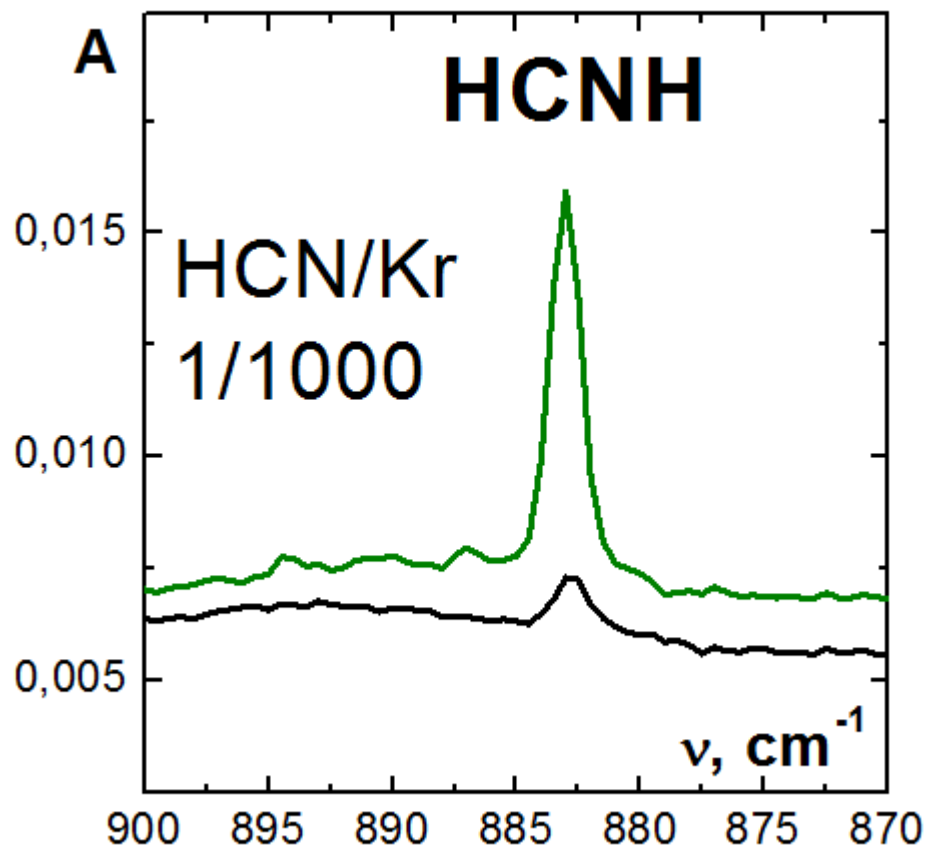
# Термические реакции атомов водорода



$\text{H}_2\text{CN}$		
Ar	Kr	Xe
912,7	909	
954	950,3	
1336,6	1332,7	1328,7
1725		
3103,2		

M.E. Jacox, J. Phys. Chem. 91, 6595-6600 (1987)  
M. Pettersson *et al.*, J. Chem. Phys. 109, 618 (1998)

# Термические реакции атомов водорода



HCNH			
Frequencies, $\text{cm}^{-1}$			
Ne	Ar	Kr	Xe
	886,3	882,8	

M.E. Jacox, J. Phys. Chem. 91,  
6595-6600 (1987)

M. Pettersson *et al.*, J. Chem.  
Phys. 109, 618 (1998)

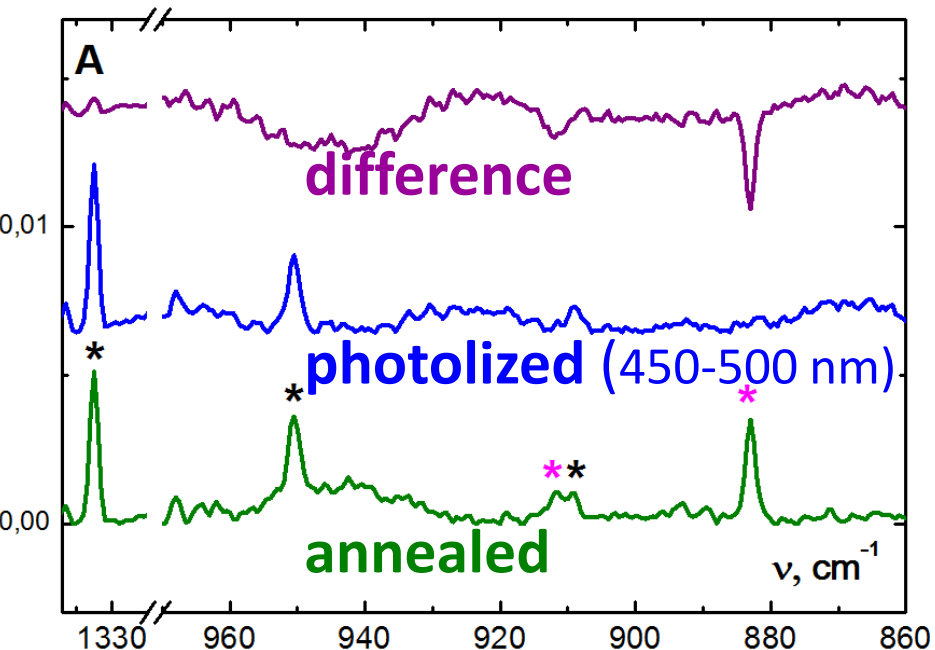
отжиг 30 К  
облученный 7 К



# Термические реакции атомов водорода



HCN/Kr  
1/300



\*  $\text{H}_2\text{CN}$

\*  $\text{HCNH}$

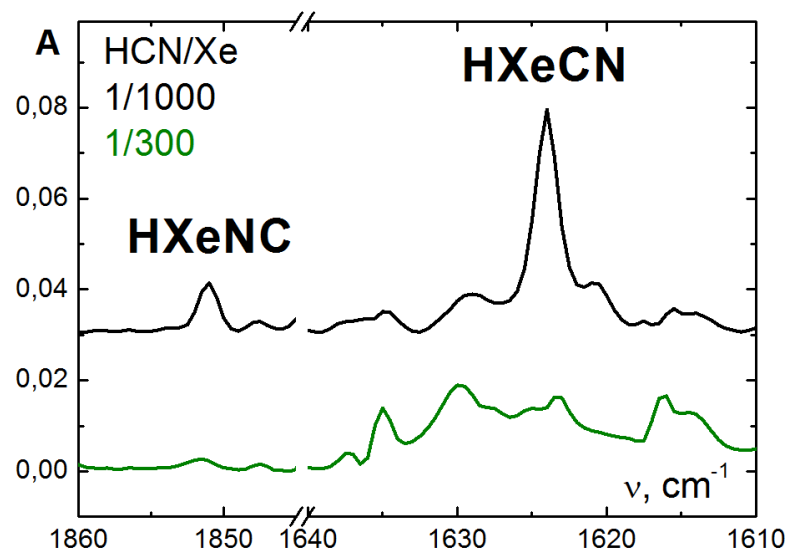
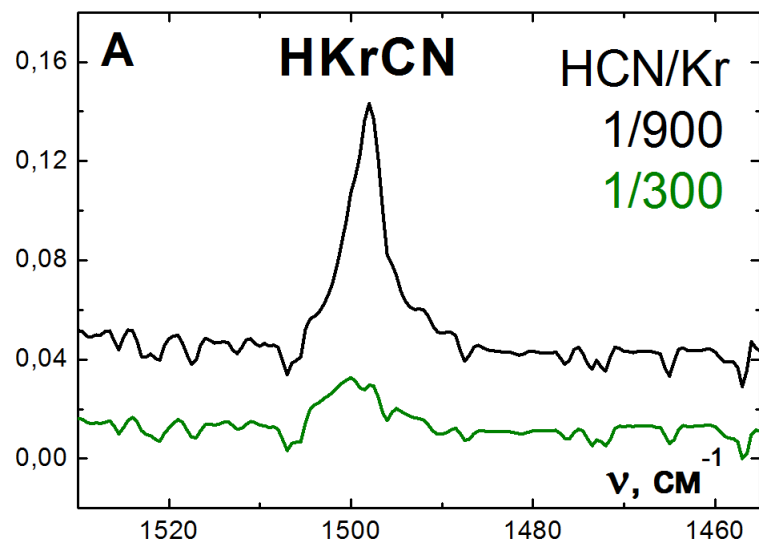
Frequencies, $\text{cm}^{-1}$					Int., km/mol
Ne	Ar	Kr	Xe	Calc.*	
$\text{H}_2\text{CN}$					
	912,7	909	906,5	928	8
	954	950,3		998	35
	1336,6	1332,7	1328,7	1373	18
	1725			1746	0,8
	3103,2			3051	7
trans-HCNH					
886,7	886,3	882,8	880	903	221
	918 (T)	911 (T)	908,8(T)	979	106

\* Данные расчета (DFT-PBE1/L3a)

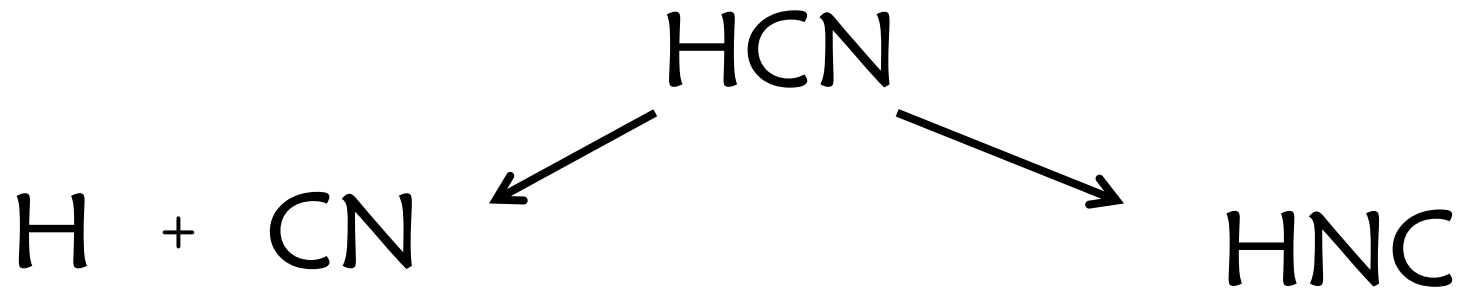
Ранее известные

Полученные в данной работе

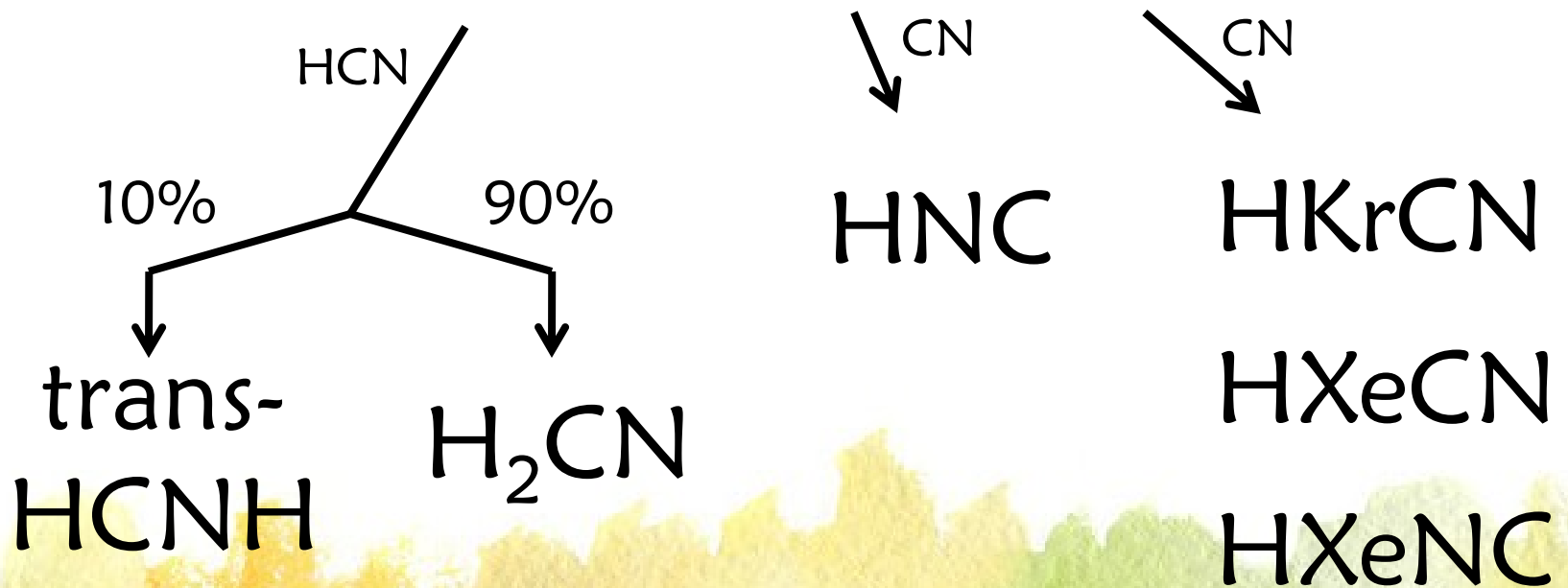
# Термические реакции атомов водорода



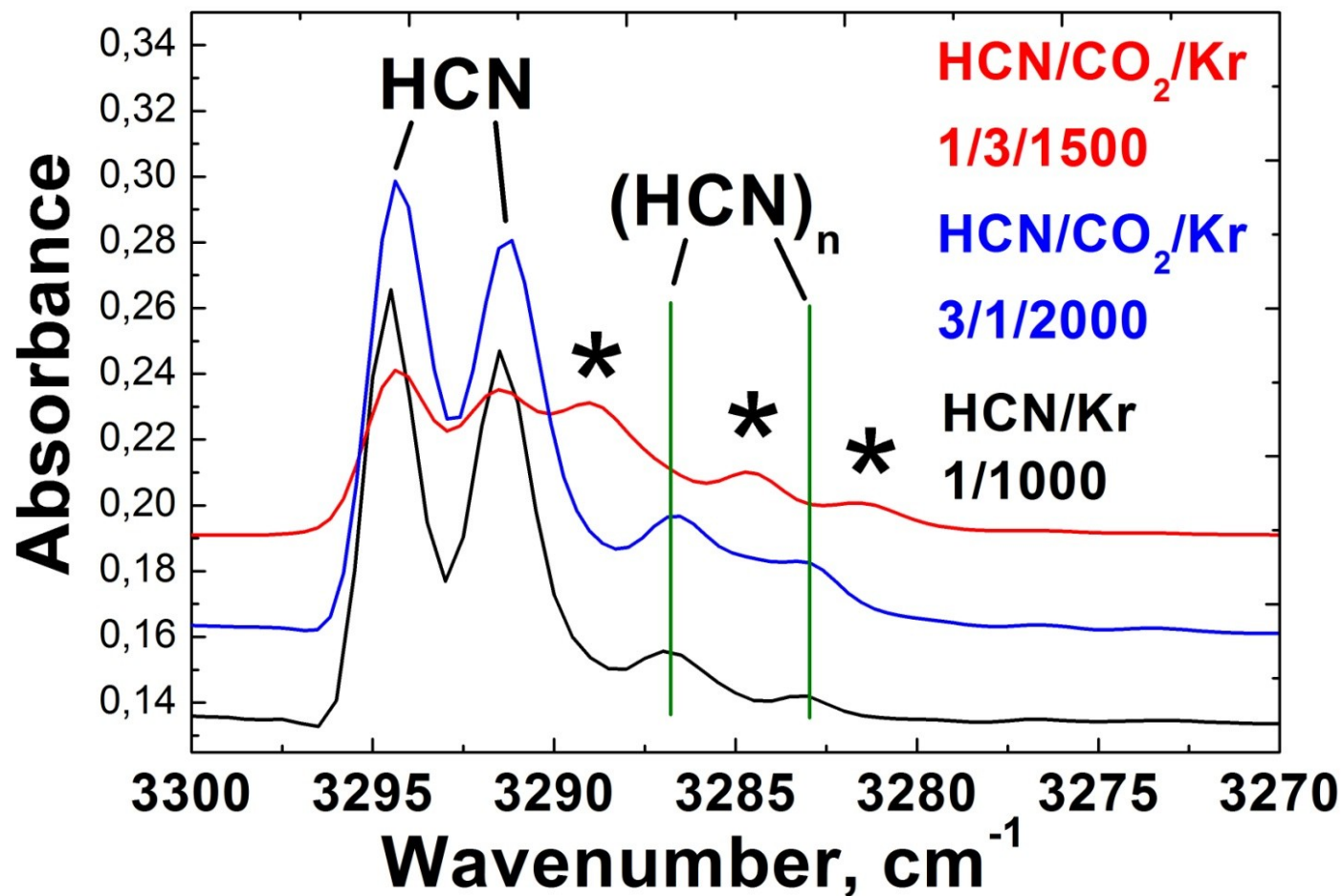
# Радиолиз HCN



## Реакции атомов водорода

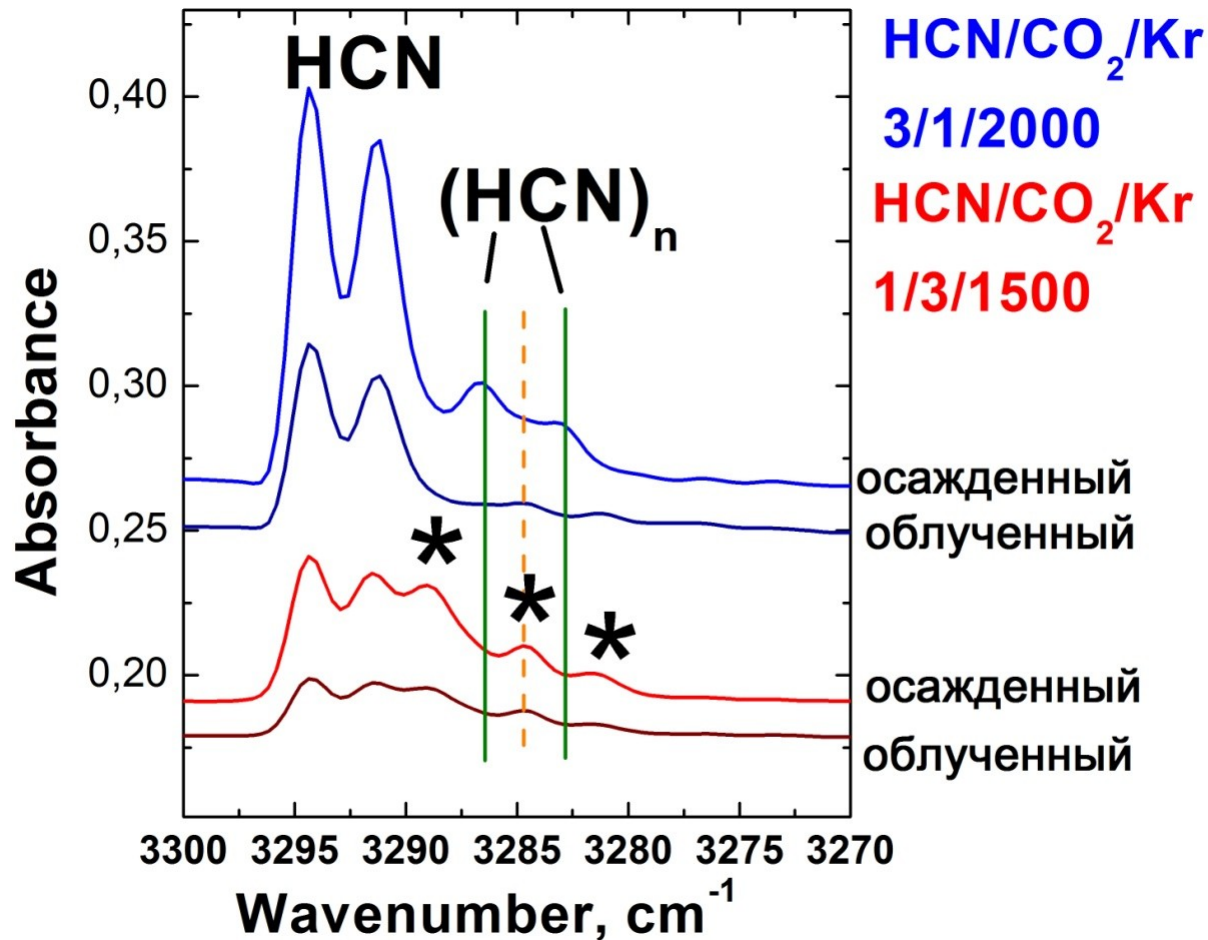


# Тройные системы HCN-CO<sub>2</sub>-Ng

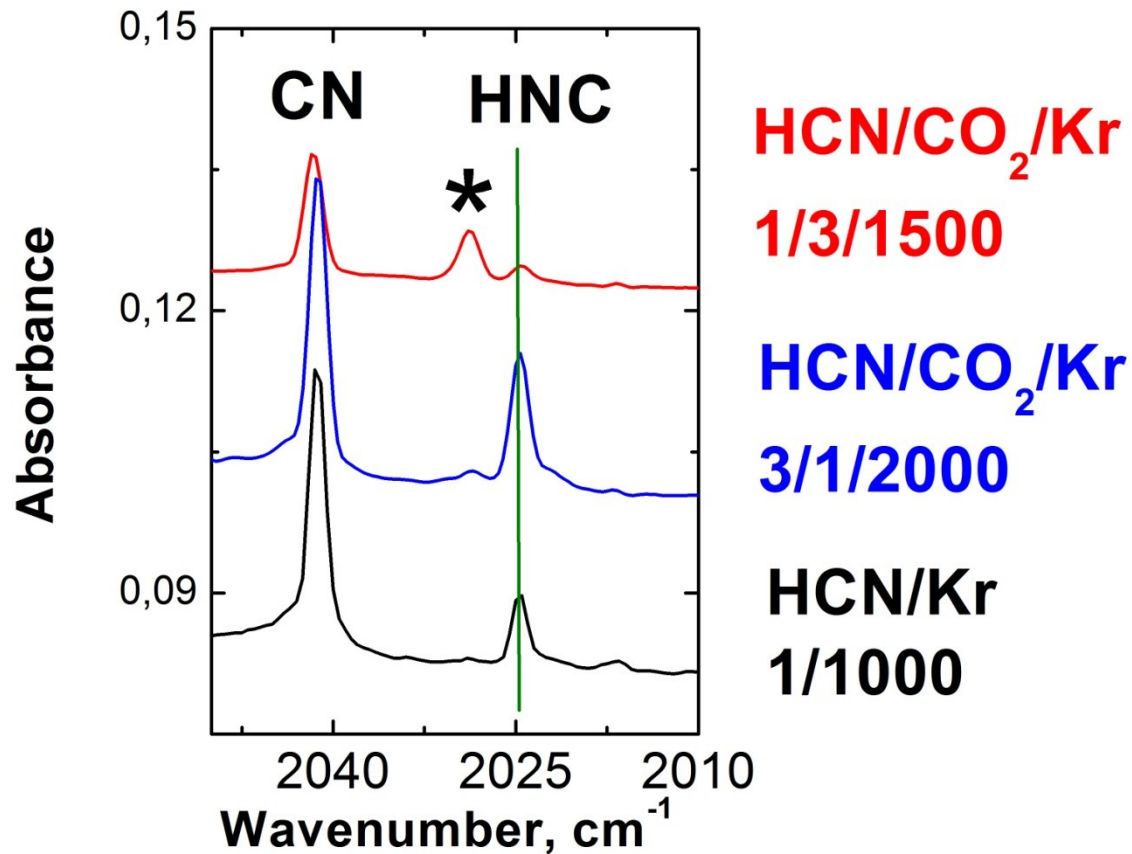


Спектры образцов после осаждения

# Радиолиз системы HCN-CO<sub>2</sub>-Kr

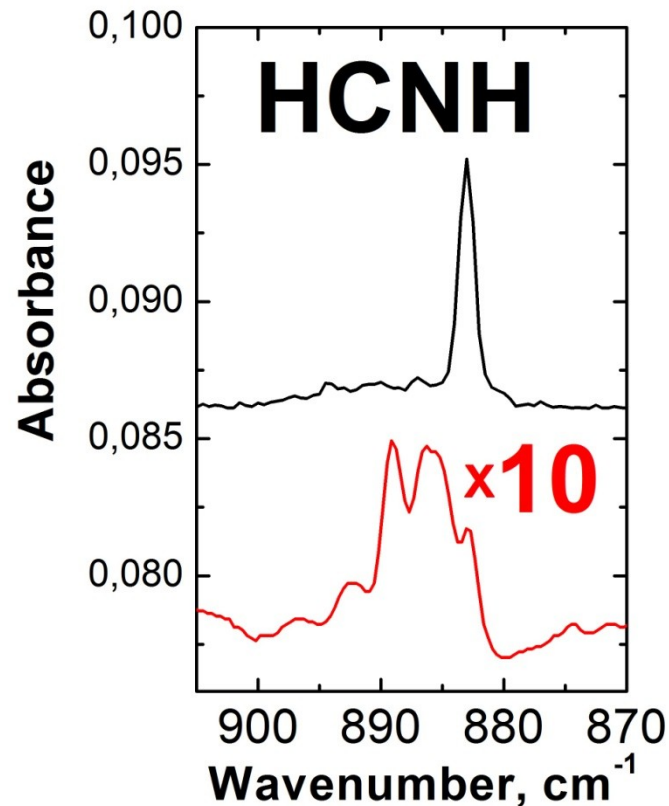
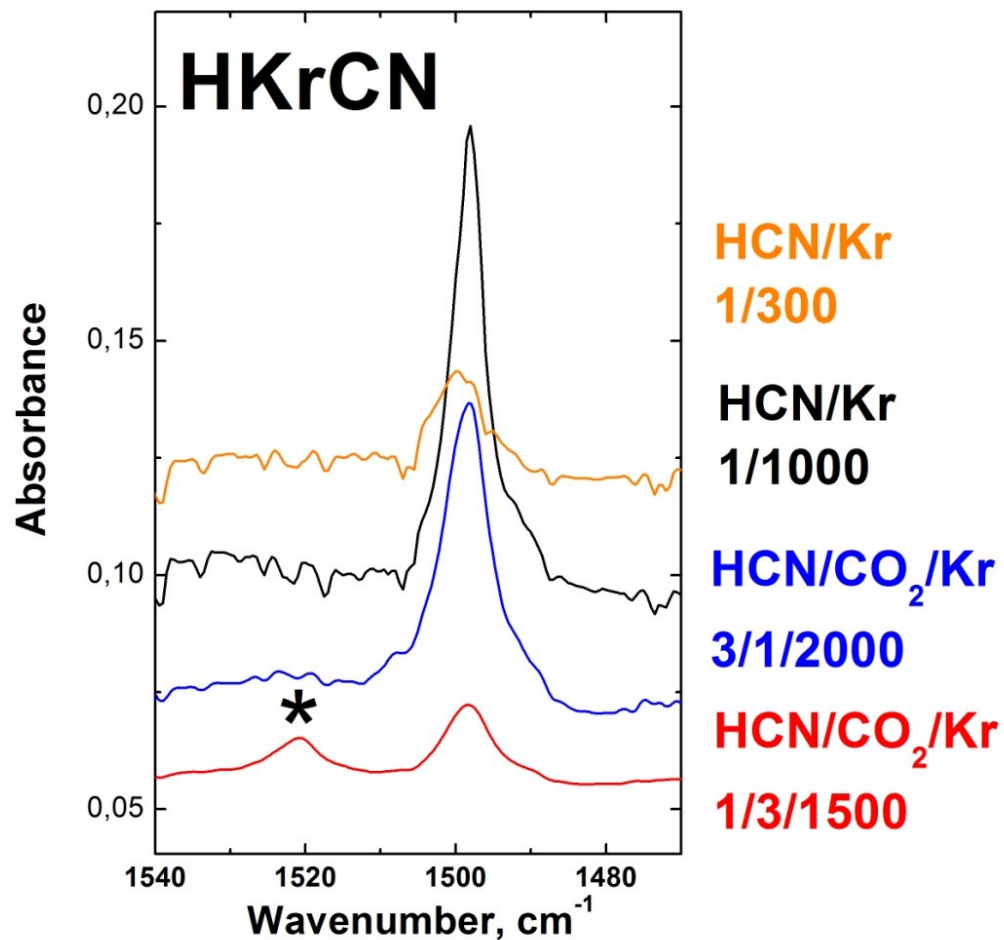


# Радиолиз системы HCN-CO<sub>2</sub>-Kr



\* комплекс **HNC**-CO<sub>2</sub> ?

# Продукты термических реакций



\* комплекс HKrCN-CO<sub>2</sub> ?

# Выводы

1. HCN эффективно разлагается под действием рентгеновского излучения в матрицах твердых благородных газов ( $G_0(-\text{HCN}) \approx 2$  молек./100эВ).
2. Термические реакции атомов водорода с HCN приводят к образованию радикалов  $\text{H}_2\text{CN}$  и  $\text{HCNH}$  в соотношении порядка 10 : 1. На основании экспериментальных данных и расчетов уточнены спектроскопические характеристики  $\text{HCNH}$  и сделан вывод об образовании транс-изомера этого радикала.
3. Образование гидридов благородных газов в матрицах криптона и ксенона более эффективно протекает в образцах с низкой концентрацией прекурсора.
4. В присутствии  $\text{CO}_2$  наблюдается образование спектроскопически различимых комплексов  $\text{HCN} \dots \text{CO}_2$  в матрицах, что приводит к снижению эффективности разложения HCN. Термические реакции атомов водорода в системах  $\text{HCN}-\text{CO}_2-\text{Ng}$  в этом случае приводят к образованию новых продуктов – комплексов  $\text{HCNH}$ ,  $\text{H}_2\text{CN}$  и  $\text{HKrCN}$  с  $\text{CO}_2$ .



# Планы дальнейших исследований

Детально изучить механизмы радиолиза и пострадиационных термических реакций в тройных системах HCN-CO<sub>2</sub>-Ng.

Уточнить спектроскопические характеристики комплексов CO<sub>2</sub> с HCN и продуктами радиолиза.

Исследовать радиационную химию более крупных азотсодержащих молекул (CH<sub>3</sub>CN и др.).

# Результаты работы опубликованы

**Matrix isolation model studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest.**

Vladimir I. Feldman, Sergey V. Ryazantsev, Elizaveta V. Saenko, Svetlana V. Kameneva, Ekaterina S. Shiryaeva. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016.

**Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices.** Kameneva Svetlana V., Tyurin Daniil

A., Feldman Vladimir I. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016.

# и представлены на конференции

**Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices (Устный).** Kameneva Svetlana V., Tyurin Daniil

A., Feldman Vladimir I. 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Balatonalmadi, Венгрия, 29 августа - 3 сентября 2015