

Механизмы радиационно-химических превращений молекул HCN и CH₃CN и их комплексов в низкотемпературных матрицах благородных газов

Каменева Светлана Владимировна
аспирант 4 г.о.

Научный руководитель:
д.х.н., проф., В.И. Фельдман
Лаборатория ХВЭ
Кафедра электрохимии
Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова

Интермедиаты астрохимических реакций:

HCN, HNC, H₂CN, HCNH, CN,
HCNH⁺, CH₃CN, C₂H₅CN, C₂H₃CN,
HC₃N и др.

Производные HCN – прекурсоры азотсодержащих органических молекул.

THE ASTROPHYSICAL JOURNAL LETTERS, 792:L2 (6pp), 2014 September 1

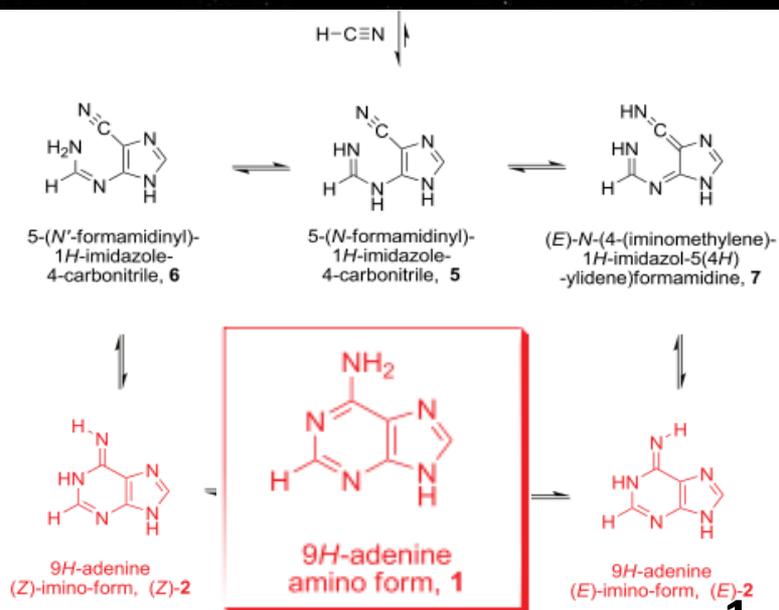
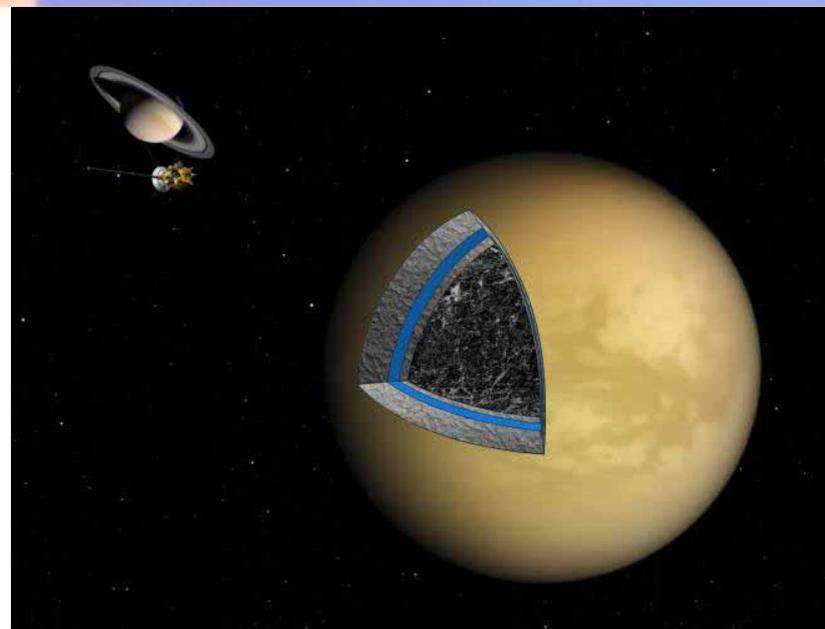
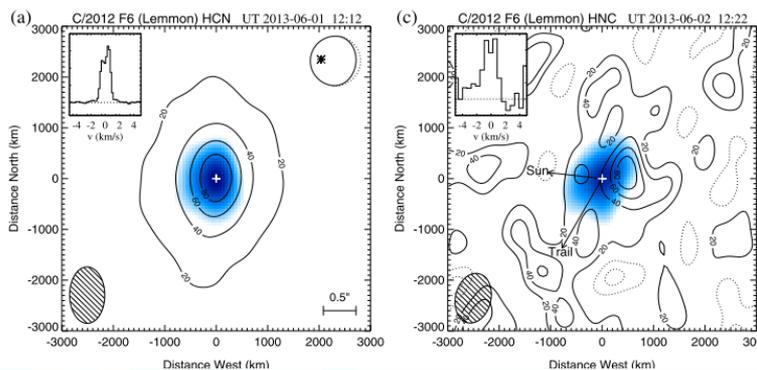


FIG. 1. Adenine formation from DAMN and DAFN via AICN.

Механизмы радиационно-химических процессов в инертных матрицах.

Спектроскопия интермедиатов.

Объекты:

HCN/Ng и CH₃CN/Ng

Спектроскопия и радиационная химия комплексов HCN.

Спектроскопия радикал-молекулярных комплексов.

Объекты:

HCN/CO₂/Ng и HCN/CO/Ng

Ng = Ne, Ar, Kr, Xe

Методика эксперимента

• Приготовление газовой смеси

• Осаждение (7 - 30 K)

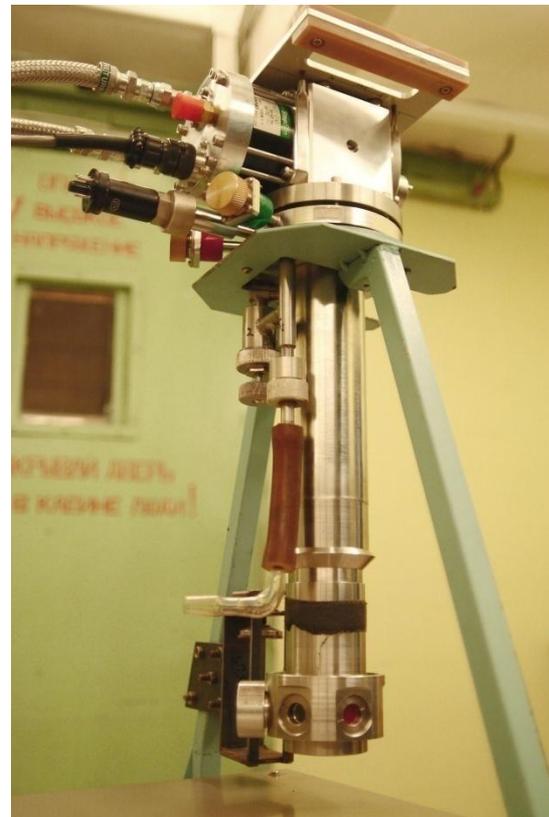
• Облучение (X-rays, 7K)

• Отжиг (от 7 до 50 K)

• Фотолиз (LED)

• Запись спектров

ИК-криостат



Исследуемые системы:

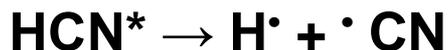
HCN/Ng, HCN/CO₂/Ng, HCN/CO/Ng, CH₃CN/Ng

Ng = Ne, Ar, Kr, Xe

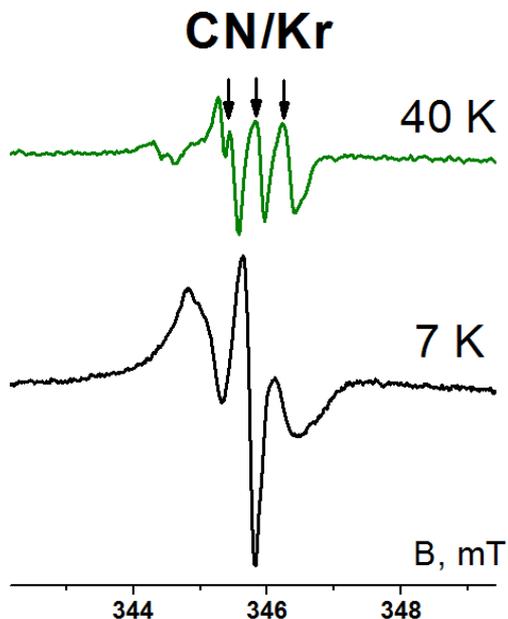
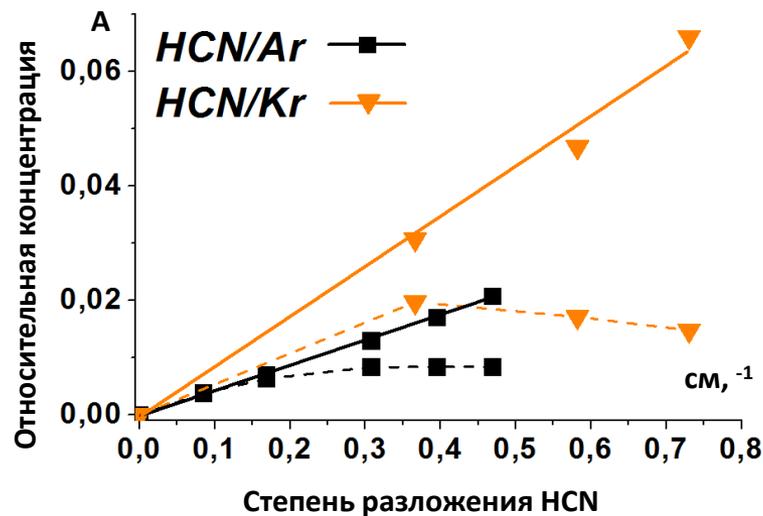
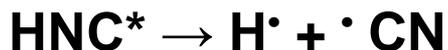
Система HCN/Ng: радиолиз HCN в матрицах

Радиолиз HCN

I.



II.



Спектроскопия CN в матрицах Ng

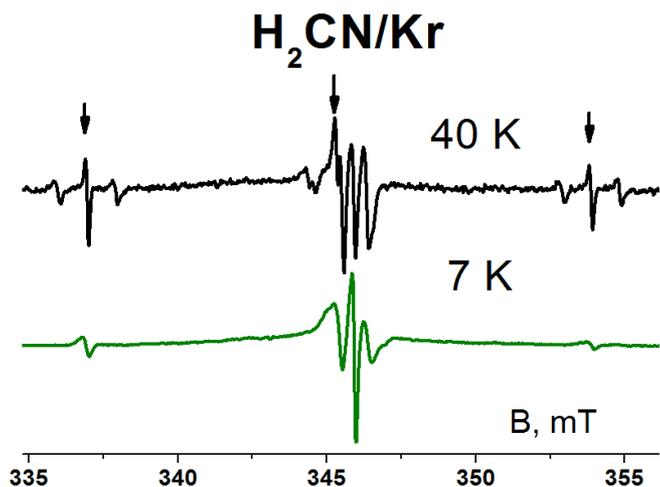
CN	Ar	Kr	Xe
a_{iso} (N), mT	0,45	0,43	0,45
a_{\parallel} (N), mT	0,9	0,9	(0,6)
a_{\perp} (N), mT	0,18	0,18	(0,38)
CN	Ar	Kr	Xe
g_{\parallel} (N), mT	2,002	2,002	(2,003)
g_{\perp} (N), mT	2,003	2,003	(2,002)

Система HCN/Ng: термические реакции атомов H

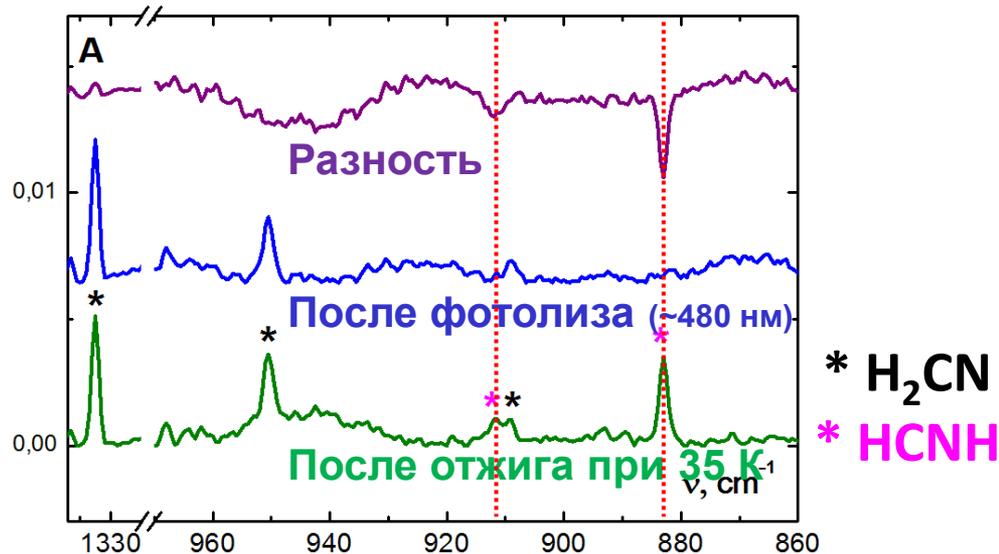
Термические реакции атомов H



Спектроскопия H₂CN



Спектроскопия trans-HCNH



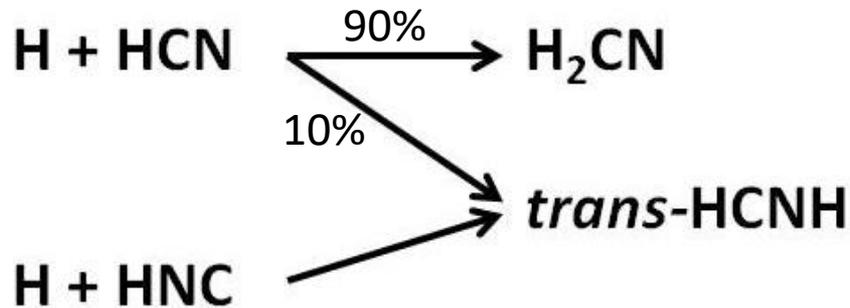
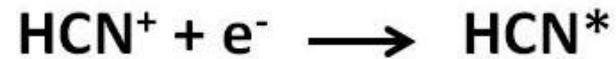
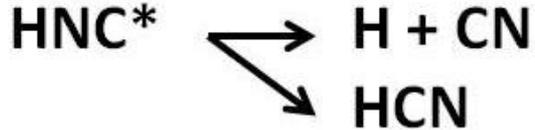
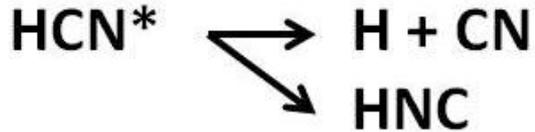
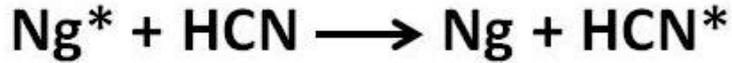
trans-HCNH

Частоты, см ⁻¹					Инт., км/моль
Ne	Ar	Kr	Xe	Расч.*	
886,7	886,3	882,8	880	913	226
	918	911	908,8	981	103

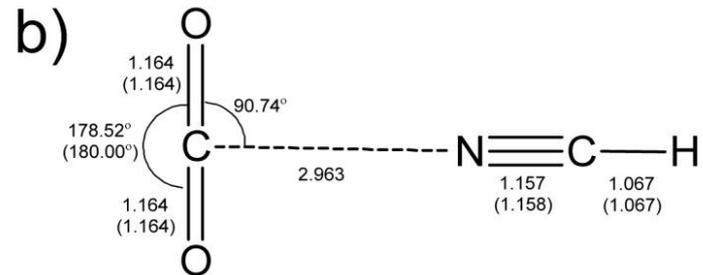
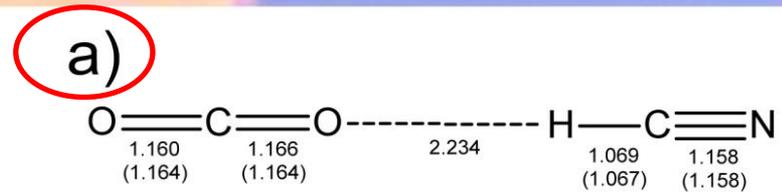
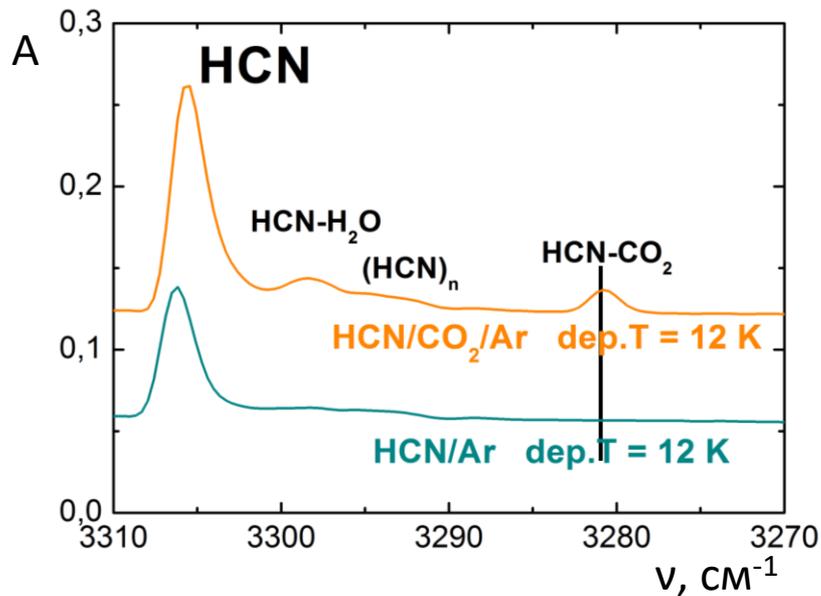
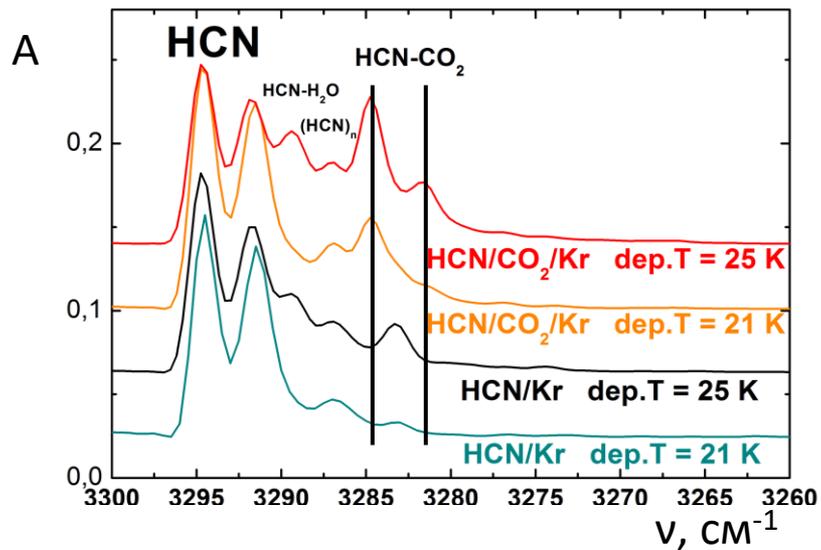
Ранее известные

Отнесены в текущей работе

Расчет методом CCSD(T)/L3



Система HCN/CO₂/Ng: комплекс HCN...CO₂



HCN...CO₂ (cm⁻¹)

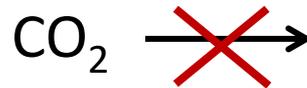
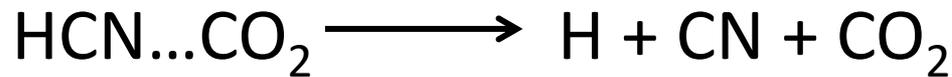
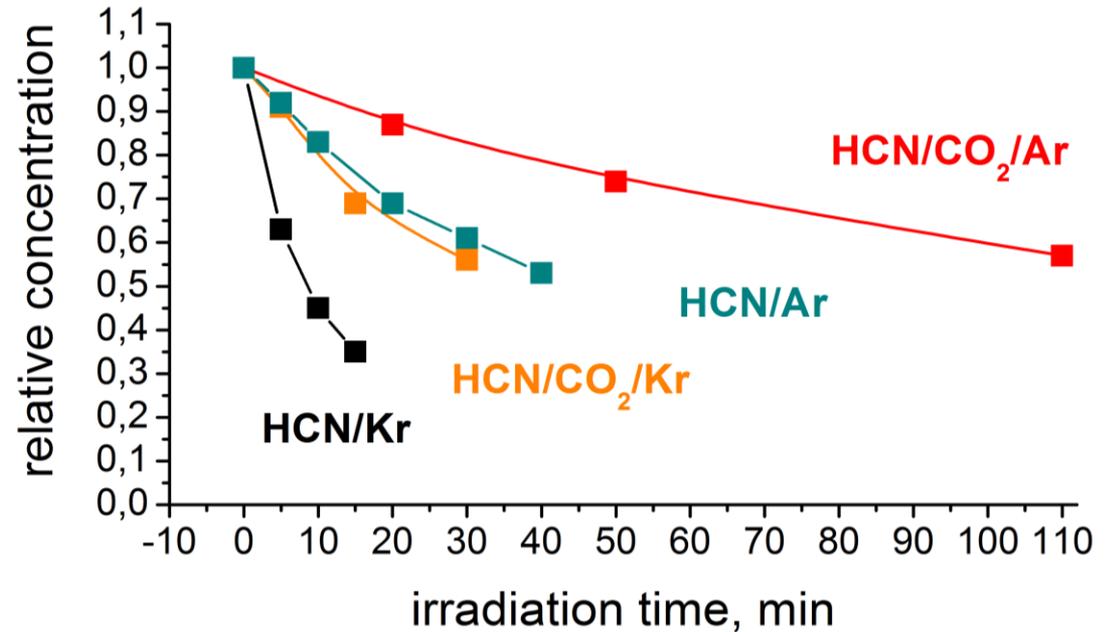
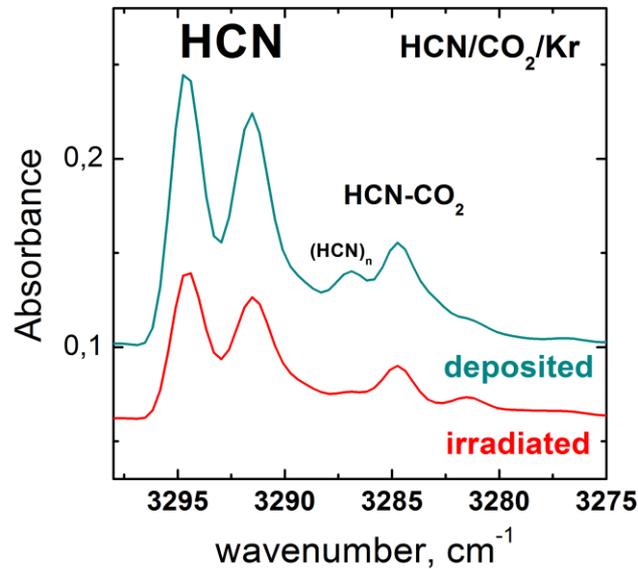
Ar	Kr		a)	b)	
744	+34	738.3	+26.3	+35	+2.5; +5.3
3280.6	-30.4	3284.8	-26.2	-17.6	-3.4
		3281.5	-29.5		
		653.5	-13.5		-8.4
		664	-3	-3.7	

Экспериментальное значение

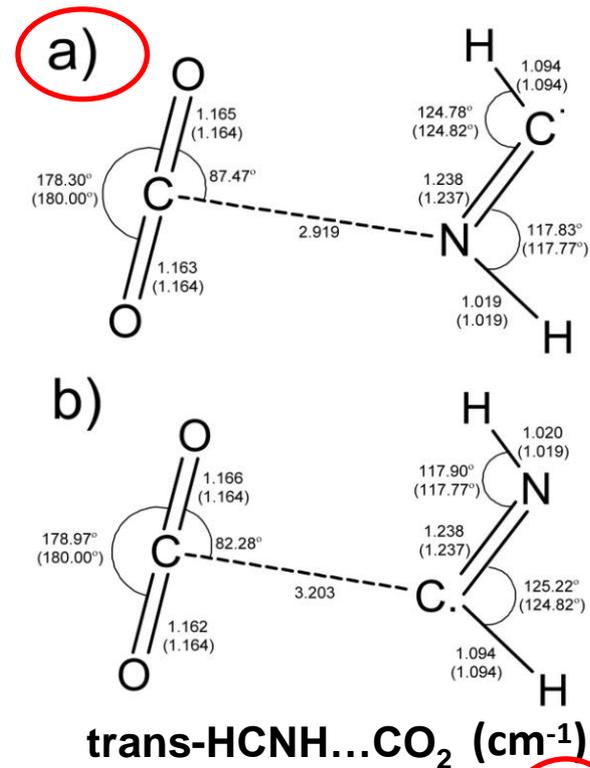
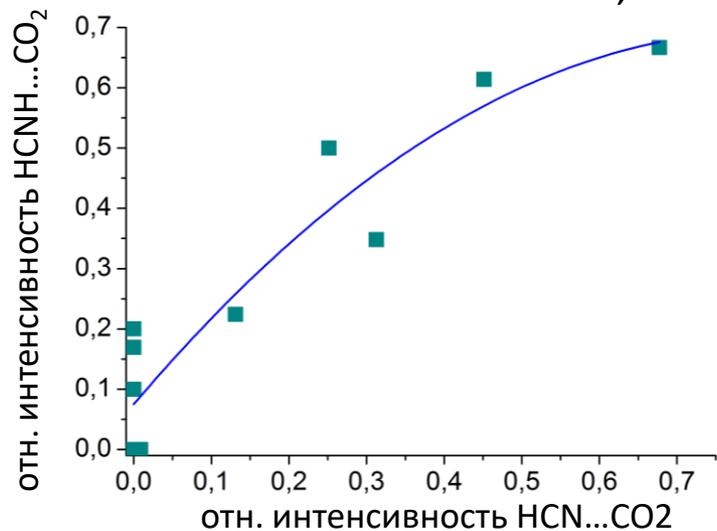
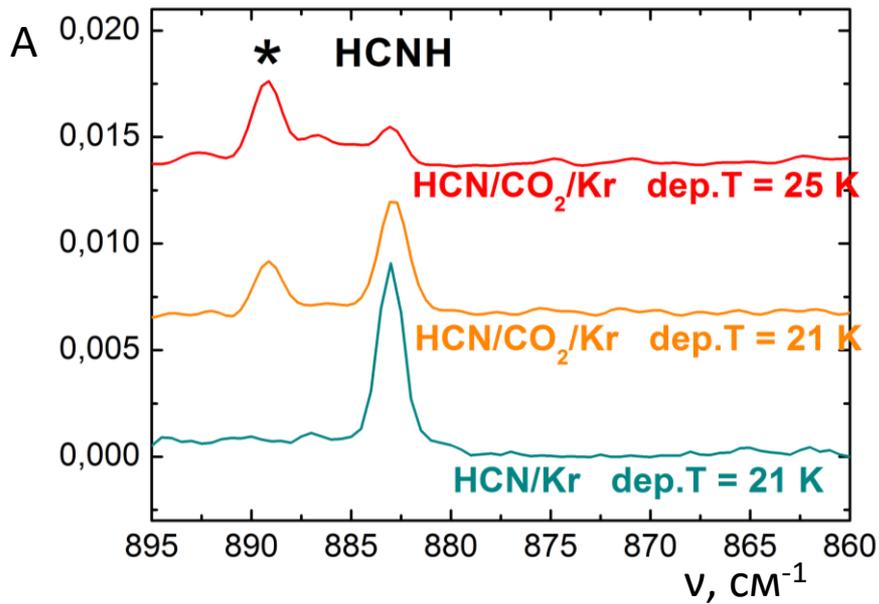
Сдвиг относительно значения в газовой фазе

Расчет методом CCSD(T)/L2a

Система HCN/CO₂/Ng: радиолиз HCN и реакции атомов H



Система HCN/CO₂/Ng: комплекс HCNH...CO₂



Ar	Kr		a)	b)	
892.7	+6.4	889.2	+6.4	+8.4	-2.4
		650.5	-9.5	-14.7	-9.9

Экспериментальное значение
Сдвиг относительно значения в матрице
Расчет методом CCSD(T)/L2a

Основные результаты и выводы

Проведено систематическое исследование радиационной химии HCN в матрицах благородных газов, предложена схема радиационно-индуцированных реакций.

Получены новые данные об ИК- и ЭПР-спектроскопических характеристиках некоторых интермедиатов (CN, H₂CN, HCNH) в матрицах Ne, Ar, Kr, Xe.

Идентифицированы ИК-спектры и установлены структуры комплексов HCN...CO₂ и HCN...CO в матрицах твердых инертных газов.

Экспериментально получен радикал-молекулярный комплекс trans-HCNH...CO₂, на основании данных расчетов установлена его структура.

Результаты работы 2016 года опубликованы в статье Matrix isolation and ab initio study on HCN/CO₂ system and its radiation-induced transformations: Spectroscopic evidence for HCN...CO₂ and trans-HCNH...CO₂ complexes. Kameneva S.V., Tyurin D.A., Nuzhdin K.B., Feldman V.I., J. Chem. Phys., 145, № 21, p. 214309 (**2016**);

и представлены на международной конференции Radiation-chemistry of HCN-CO₂-noble gas systems at low temperatures. Авторы: Kameneva S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. CPLT-2016, Биарриц, Франция, 3-8 июля **2016**.

За время работы было осуществлено руководство 8 курсовыми работами по неорганической, аналитической и физической химии.

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи. Готовятся к публикации 2 статьи.

Планируется представить диссертацию в июне 2017 года, защита – сентябрь –октябрь 2017 года