

УДК: 544.546

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ HCN...C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ: ЛАБОРАТОРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АСТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Лукьянова М.А.<sup>1</sup>, Каменева С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, e-mail: mariialuk@gmail.com

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Россия, Москва, e-mail: svetlanka\_chel@mail.ru

Проблема образования биологически важных молекул в межзвездном пространстве при крайне низких температурах актуальна для различных областей науки. Данная работа направлена на лабораторное изучение астрохимических процессов, приводящих к сборке азотсодержащих органических молекул. Использование метода матричной изоляции и ИК-спектроскопии позволило получить новую информацию о комплексах HCN...C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Были определены спектроскопические характеристики исходных комплексов в матрицах аргона, криптона и ксенона. Впервые получены данные о радиационно-индуцированных превращениях таких комплексов в инертных матрицах. Показана возможность радиационно-индуцированной сборки нитрилов и изонитрилов в матрицах благородных газов. Полученные результаты применимы для установления механизмов образования больших азотсодержащих молекул в межзвездном пространстве.

**Ключевые слова:** астрохимия, межзвездное пространство, предбиологическая эволюция, матричная изоляция, межмолекулярные комплексы, ИК-спектроскопия

## RADIATION CHEMISTRY OF HCN...C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> COMPLEXES IN LOW-TEMPERATURE MATRICES: LABORATORY STUDY OF ASTROCHEMICAL PROCESSES

Lukianova M.A.<sup>1</sup>, Kameneva S.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, e-mail: mariialuk@gmail.com

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russia, Moscow, e-mail: svetlanka\_chel@mail.ru

The problem of the formation of biologically important molecules in interstellar medium at ultra-low temperatures is vital for different fields of science. This work is aimed to laboratory study of astrochemical processes leading to the creation of nitrogen-containing organic molecules. The use of matrix isolation technique and IR spectroscopy made it possible to obtain new information on HCN...C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> complexes. Spectroscopic characteristics of initial complexes were determined in argon, krypton, and xenon matrices. For the first time, data on radiation-induced transformations of these complexes in inert matrices were obtained. Ability to radiation-induced creation of nitriles and isonitriles in noble gas matrices was demonstrated. The obtained results are useful for the determination of mechanisms of the formation of large nitrogen-containing molecules in interstellar medium.

**Keywords:** astrochemistry, interstellar medium, prebiotic evolution, matrix isolation, intermolecular complexes, IR spectroscopy

## Введение

Проблема молекулярной эволюции вещества в космическом пространстве находится в фокусе современного естествознания в течение последних десятилетий. Одним из аспектов данной проблемы является так называемая предбиологическая эволюция в холодных межзвездных областях — синтез биологически важных молекул из малых молекул, обнаруженных в космосе.

Цианистый водород и простейшие углеводороды присутствуют в планетных и кометных льдах, в атмосфере Титана [1], а значит, могут быть рассмотрены как потенциальные участники предбиологической эволюции. Одним из возможных путей сборки более сложных молекул из простых являются реакции под действием ионизирующих излучений. Соответственно, радиационная химия HCN, простейших углеводородов, а также их молекулярных комплексов, при низких температурах представляет интерес с точки зрения возникновения биологически важных молекул в межзвездной среде.

Одним из подходов к изучению заявленной проблемы являются эксперименты с использованием метода матричной изоляции. Идея метода состоит в замораживании исследуемых частиц в инертном окружении, что позволяет стабилизировать высокореакционные интермедиаты и сделать их доступными для изучения стандартными спектроскопическими методами [2]. Техника матричной изоляции позволяет поэтапно изучать процессы, потенциально приводящие к биологически важным молекулам в космическом пространстве [3].

Таким образом, в данной работе была поставлена цель получить комплексы  $C_2H_2...HCN$  в инертных матрицах и получить информацию об их радиационно-химических превращениях.

## Материалы и методы

В настоящей работе применяли метод ИК спектроскопии в условиях матричной изоляции. На первом этапе были приготовлены газовые смеси HCN/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ng (1:1:1000, Ng = Ar, Kr, Xe).

Методика экспериментов основана на использовании гелиевого криостата оригинальной конструкции, разработанного в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ, на основе серийного криорефрижератора замкнутого цикла Sumimoto Heavy Ind. SRDK-101D-A11C [4].

Для приготовления образца газовую смесь медленно осаждали на охлажденную подложку криостата. Типичные температуры, использованные для получения образцов в данной работе, составляют 15–18 К для Ar, 21–25 К для Kr и 25–30 К для Xe. Газовую смесь

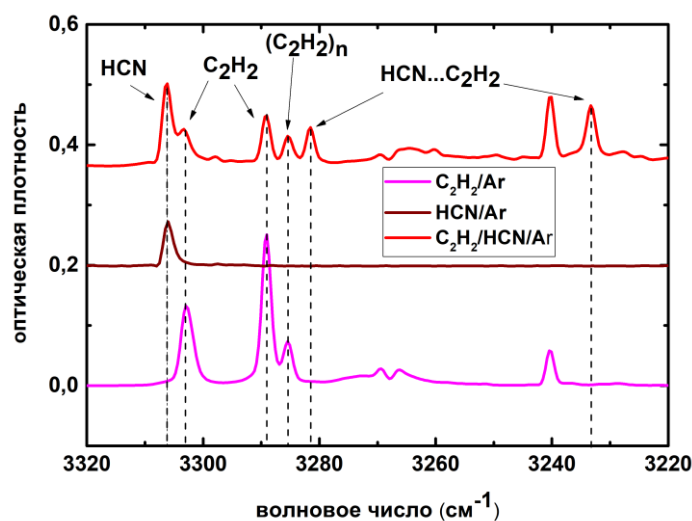
пропускали через вентиль тонкой регулировки, который позволяет регулировать давление внутри коммуникации в процессе осаждения. Типичное время напыления образца составляет 1–1.5 часа.

Осаждённый образец охлаждали до минимальной температуры (5–7 К в зависимости от особенностей сборки криостата) и подвергали действию излучения рентгеновской трубки 5-БХВ6-W с вольфрамовым анодом с максимальной энергией кванта около 32 кэВ (эффективная энергия составляет примерно 20 кэВ).

ИК спектры регистрировали с помощью Фурье-ИК спектрометра Bruker Tensor II, снабжённого охлаждаемым жидким азотом полупроводниковым детектором МСТ. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 7500–400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{см}^{-1}$ , что было достаточно для целей эксперимента, и проводили усреднение по 144 сканированиям. Управление спектрометром осуществляли при помощи персонального компьютера с использованием программного обеспечения OPUS. Все спектры регистрировали при минимальной температуре.

### Результаты

ИК-спектр осажденного образца HCN/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar представлен на рисунке 1. При анализе полученного спектра были зафиксированы полосы поглощения, соответствующие как мономерам C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и HCN, так и их комплексу. В образце присутствует незначительное количество димеров ацетилена, циановодорода и их более крупных ассоциатов. Отнесение проведено на основании литературных данных [5] с использованием сравнения спектра образца C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/HCN/Ar с полученными в аналогичных условиях спектрами образцов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar и HCN/Ar. Согласно квантово-химическим расчетам, представленных в работе [5], комплекс имеет Т-образную конфигурацию.



**Рисунок 1.** ИК спектры осажденных образцов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar, HCN/Ar, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/HCN/Ar при 6 К

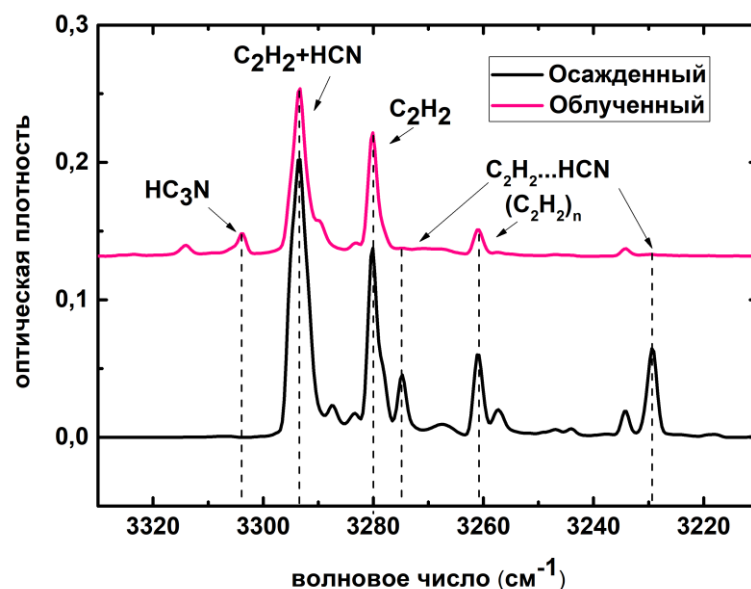
При анализе ИК спектра осажденной газовой смеси в Kr и Xe также было зафиксировано наличие мономеров  $C_2H_2$ , HCN и их комплекса. Отнесение проведено аналогично предыдущему случаю на основании литературных данных с учетом разумных матричных сдвигов [5]. Комплекс ацетилена и циановодорода впервые был получен в инертных матрицах криптона и ксенона. Волновые числа полос поглощения комплексов  $HNC...C_2H_2$ , и изолированных молекул HCN и  $C_2H_2$  представлены в таблице.

**Таблица.** Волновые числа полос поглощения [ $cm^{-1}$ ] изолированных молекул  $C_2H_2$ , HCN и их комплекса в матрицах инертных газов

	Волновое число [ $cm^{-1}$ ]					
	Мономер			Комплекс		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
$C_2H_2$	3289,1	3293,4	3280,4	3281,6	3274,8	
	736,9	732,5	727,7	753,6	756,3	742,1
					748,6	
HCN	3303,6	3294,5	3280	3233,3	3229,3	3264,4
		3291,5				3242,5
	2097,6	2094,1		2093,4	2089,6	
	720,9	718,6	716,6	771,9	768,1	760,5

В результате облучения осажденного образца ( $C_2H_2/HCN/Ng$ ) рентгеновским излучением во всех рассматриваемых матрицах (Ar, Kr, Xe) наблюдалось уменьшение интенсивности полос, соответствующих изолированным молекулам  $C_2H_2$  и HCN, и исчезновение полос поглощения их комплекса. Таким образом, данный комплекс расходуется значительно быстрее изолированных молекул.

В ИК спектрах облученных образцов присутствуют новые полосы поглощения (рисунок 2). Часть этих полос относится к известным продуктам, образованным из изолированных молекул HCN и  $C_2H_2$  ( $C_2H$ , CN,  $C_2$ , HNC) [6,7]. Кроме того, во всех матрицах присутствуют продукты, полученные из комплекса циановодорода и ацетилена:  $HC_3N$ ,  $C_2H_2...HNC$ ,  $H_2C=C(H)CN$ ,  $HC_2NC$ ,  $HNC_3$ . Спектроскопические характеристики хорошо согласуются с ранее опубликованными работами [5,8].



**Рисунок 2.** ИК спектры осажденного и облученного образца  $C_2H_2/HCN/Kr$  (1:1:1000) при 6 К

### Основные результаты и выводы

1. Методом соосаждения был получен комплекс  $C_2H_2...HCN$  в матрицах аргона, криптона и ксенона. Комплексы были идентифицированы методом ИК спектроскопии. Комплексы в матрицах Kr и Xe были получены впервые.
2. Установлено, что при радиолизе комплекс  $C_2H_2...HCN$  расходуется быстрее, чем изолированные молекулы  $C_2H_2$  и HCN.
3. Показано, что основными продуктами радиолиза образцов  $C_2H_2/HCN/Ng$  являются не только типичные продукты радиолиза мономеров (CN, HNC,  $C_2H$ ,  $C_2$ ), но и специфические продукты  $HC_3N$ ,  $C_2H_2...HNC$ ,  $H_2C=C(H)CN$ ,  $HC_2NC$ ,  $HNC_3$ .
4. Продемонстрирована возможность радиационно-индуцированной сборки молекул с более длинной углеродной цепочкой из комплекса  $C_2H_2...HCN$ , что может быть полезно для понимания механизмов предбиологической эволюции в космическом пространстве.

### Список литературы:

1. Coustenis A. et al. The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra // *Icarus*. 2007. Vol. 189, № 1. P. 35–62.
2. Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. с. 15–26.
3. Фельдман В.И. Методы матричной изоляции и матричной стабилизации в химии высоких энергий // *Экспериментальные методы химии высоких энергий*. Изд-во МГУ. М., 2009. P. 288.
4. 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* / ed. Lund A.,

Shiotani M. Cham: Springer, 2014. P. 151–187.

5. Toumi A. et al. Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study // *J. Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 118, № 13. P. 2453–2462.
6. Ryazantsev S. V., Zasimov P. V., Feldman V.I. X-ray radiolysis of C2 hydrocarbons in cryogenic media // *Radiat. Phys. Chem.* 2018. Vol. 151. P. 253–260.
7. Kameneva S. V., Tyurin D.A., Feldman V.I. Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 30–37.
8. Toumi A., Piétri N., Couturier-Tamburelli I. Infrared study of matrix-isolated ethyl cyanide: Simulation of the photochemistry in the atmosphere of Titan // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 45. P. 30352–30363.