МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Лукьянова Мария Антоновна

Радиационно-индуцированный синтез и эволюция молекул ароматических углеводородов в низкотемпературных инертных матрицах

02.00.09 – химия высоких энергий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2021

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель	—	**Фельдман Владимир Исаевич,** доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты	—	**Боровков Всеволод Игоревич** доктор физико-математических наук, профессор РАН, Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН, лаборатория быстропротекающих процессов, ведущий научный сотрудник
		Столяров Андрей Владиславович доктор физико-математических наук, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра лазерной химии, заведующий кафедрой
		Мельников Михаил Яковлевич доктор химических наук, профессор, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра химической кинетики, заведующий кафедрой

Защита диссертации состоится «17» декабря 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: http://istina.msu.ru/dissertations/405369083/

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.04,
кандидат химических наук, доцент М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Превращения ароматических углеводородов под действием ионизирующих излучений представляют значительный интерес для различных областей науки и технологий — от астрохимии до ядерной энергетики. Соответствующие процессы исследовались с середины прошлого столетия, в результате чего был накоплен большой объем информации о составе и выходах продуктов радиолиза бензола и некоторых его производных. На основании имеющихся данных ароматические углеводороды в конденсированных фазах традиционно считаются радиационно-стойкими соединениями. Между тем, за рамками экспериментальных исследований, как правило, оставался вопрос о роли молекулярно-структурных факторов и свойств окружения в их устойчивости, поскольку практически отсутствует информация о поведении изолированных ароматических молекул в химически инертных и слабо взаимодействующих конденсированных средах. Этот вопрос принципиально важен для фундаментальной радиационной химии и имеет ключевое значение для понимания особенностей поведения ароматических молекул в условиях, характерных для космических сред, таких как межзвездные льды и холодные планетные атмосферы. Следует отметить, что в связи с астрохимическими аспектами действия излучения в литературе в последние десятилетия активно обсуждается вопрос о возможных механизмах радиационно-индуцированного синтеза ароматических структур, которые являются основой полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Гипотеза о том, что ПАУ являются важным компонентом межзвездной среды, была сформулирована в 1980-х годах, однако механизмы образования и стабилизации ПАУ в полях ионизирующих излучений в «холодных» областях космоса до сих пор не ясны. Попытки моделирования этих процессов с использованием «реалистичных» молекулярных льдов сложного состава не дают однозначной информации об их механизме вследствие невозможности разделения первичных и вторичных процессов и идентификации конкретных прекурсоров наблюдаемых ароматических структур.

Таким образом, для решения обозначенных выше фундаментальных проблем радиационной химии и астрохимии возникает необходимость применения принципиально иного подхода, основанного на изучении поведения отдельных

молекул или их небольших агрегатов в условиях, исключающих протекание вторичных термических реакций. Именно такой подход может быть реализован в рамках исследований радиационно-химических превращений молекул и ассоциатов в условиях матричной изоляции, что было продемонстрировано в недавних исследованиях ряда простых алифатических молекул, проведенных в лаборатории химии высоких энергий химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В настоящей работе он впервые использован для экспериментального моделирования процессов образования и радиационно-индуцированной эволюции простых ароматических молекул.

В связи с вышеизложенным в данной работе **поставлена цель** систематически исследовать механизмы радиационно-химических превращений изолированных молекул ряда ароматических углеводородов, а также изучить возможности радиационно-индуцированного синтеза простых ароматических структур из молекулярных агрегатов и комплексов под действием ионизирующих излучений при низких температурах. Для достижения данной цели были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Определить радиационно-химические выходы расходования бензола, толуола, этилбензола, стирола и фенилацетилена в матрицах твердых инертных газов с различными физическими характеристиками.
2. Установить основные продукты радиолиза перечисленных ароматических углеводородов и сформулировать вероятные схемы их радиационно-химических превращений.
3. Оценить возможности радиационно-индуцированной сборки молекул бензола и нафталина из молекулярных агрегатов и комплексов в матрицах благородных газов.

Объектами данного исследования являлись твердые криогенные пленки ароматический углеводород/Ng (Ng = Ar, Kr, Xe; мольное соотношение компонентов 1:1000), а также образцы C_2H_2/Ng (1:300) и $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2$/Ng (1:1:1000). **Предметом данного исследования** были радиационно-индуцированные превращения в указанных системах.

Научная новизна

1. Впервые определены радиационно-химические выходы разложения изолированных молекул бензола и замещенных бензолов в матрицах твердых благородных газов. Продемонстрировано критическое влияние окружения на эффективность разложения ароматических углеводородов под действием ионизирующих излучений.
2. Впервые установлены основные направления радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул ряда простых ароматических углеводородов в инертных матрицах и показано, что физические характеристики среды существенно влияют на соотношение каналов радиолиза.
3. Впервые показана возможность радиационно-индуцированной сборки молекул бензола и нафталина из молекулярных агрегатов и комплексов определенного состава в твердой фазе при низких температурах.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Данные об эффективности и механизмах радиационно-химических превращений изолированных молекул ароматических углеводородов в инертных матрицах, полученные в данной работе, вносят вклад в развитие фундаментальных основ радиационной химии конденсированных сред, а также астрохимии льдов. Результаты, демонстрирующие возможность радиационно-индуцированной сборки бензола и нафталина из молекулярных агрегатов и комплексов, являются первым шагом на пути экспериментального моделирования вероятных механизмов синтеза ПАУ в условиях межзвездной среды.

Положения, выносимые на защиту

1. Эффективность радиационно-химических превращений изолированных молекул ароматических углеводородов в низкотемпературных матрицах в значительной мере определяется вероятностью релаксации возбужденных состояний.
2. Направления радиационно-индуцированных превращений бензола и его производных в условиях матричной изоляции зависят от физических характеристик инертной матрицы (поляризуемость, энергия ионизации и др.). В ксеноновой матрице доминирует образование радикальных

продуктов, в то время как в аргоне важную роль играют процессы изомеризации и «горячей» ионной фрагментации.

3. Радиационно-индуцированная сборка молекулы бензола из тримера ацетилена и молекулы нафталина из комплекса стирол-ацетилен в инертных матрицах происходит непосредственно при облучении при криогенных температурах без вклада молекулярной диффузии.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты проведены И.С. Сосулиным с использованием подходов и программного обеспечения, разработанного к.ф.-м.н. Д.Н. Лайковым.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью данных различных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. По материалам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных конференциях: 13th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (Москва, Россия, 2018), Toruń Astrophysics, Spectroscopy and Quantum Chemistry School, (Toruń, Poland, 2019), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, Россия, 2021).

Публикации

Основное содержание работы изложено в 7 публикациях: из них 4 статьи (опубликованы в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий) и 3 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 194 наименования, и 4 приложений. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 27 рисунков, 13 таблиц и 4 приложения.

Основное содержание работы

Введение

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

Обзор литературы

Обзор литературы, изложенный в **главе 1**, содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** изложены имеющиеся данные о радиационно-индуцированных превращениях бензола и алкилбензолов. Приведены данные об эффективности и механизмах их радиолиза. Дано краткое сравнение радиационной химии и фотохимии ароматических углеводородов. **Раздел 1.2** посвящен анализу возможных путей синтеза ПАУ в условиях холодной межзвездной среды. В **разделе 1.3** рассмотрены возможности применения метода матричной изоляции для астрохимических исследований. В **разделе 1.4** рассмотрены работы по применению метода матричной изоляции для исследования ПАУ в астрохимическом контексте.

Методика эксперимента и квантово-химических расчетов

В **главе 2** приведены методики экспериментов и квантово-химических расчетов. В настоящей работе применялся метод ИК спектроскопии в условиях матричной изоляции. 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. В конструкции криостата предусмотрены оптические окошки из КРС для измерения ИК спектров, окошко из алюминиевой фольги толщиной 45 мкм для рентгеновского облучения и кварцевое окошко для фотолиза образцов в видимой и ближней УФ

области. Газовые смеси с требуемым соотношением компонентов были приготовлены с использованием стандартной манометрической методики[1].

Газовую смесь необходимого состава медленно осаждали на охлажденную подложку криостата из KBr при 12–40 K (в зависимости от матрицы и целей эксперимента) с использованием оригинальной вакуумной установки для осаждения[2]. Толщину образца в ИК криостате определяли по интерференции, наблюдаемой в ИК спектре. Толщины образцов в проведённых экспериментах составляли 70–120 мкм. Осаждённый образец охлаждали до минимальной температуры (5–7 K в зависимости от особенностей сборки криостата) и подвергали действию излучения рентгеновской трубки 5-БХВ6-W (полувыпрямленное напряжение с пиковой интенсивностью 45 кВ, анодный ток 80 мА). Для оценки мощности дозы использовался ферросульфатный дозиметр (дозиметр Фрикке), пересчет результатов для различных пленок инертных газов проводился на основании калибровки, подробно описанной в работе [1]. Для образцов толщиной 80 мкм мощности дозы составляли 38.6, 72.9 и 55.0 Гр/с для Ar, Kr и Xe, соответственно. ИК спектры в области 4500–420 см$^{-1}$ регистрировали с помощью Фурье-ИК спектрометра Bruker Tenzor II, снабжённого охлаждаемым жидким азотом полупроводниковым детектором МСТ.

Квантово-химические расчеты оптимизированной геометрии, энергий, частот и интенсивностей колебаний исследуемых молекул, радикалов и комплексов методами DFT и MP2 выполнены И.С. Сосулиным

Результаты и обсуждение

Глава 3 посвящена исследованиям радиационно-индуцированных превращений молекул бензола, изолированных в матрицах инертных газов. В **разделе 3.1** рассмотрены результаты радиолиза систем C_6H_6/Ng (Ng = Ar, Kr, Xe). Под действием рентгеновского излучения бензол эффективно разлагается во всех трех матрицах. На рисунке 1 представлены кривые расходования бензола в инертных матрицах при облучении. Радиационно-химические выходы расходования бензола, оцененные из начальных участков данных кривых, составили 1.07, 0.32 и 0.23 молекул/100 эВ, соответственно.

---

[1] Газовые смеси были приготовлены вед. инж. И.В. Тюльпиной.

[2] 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.

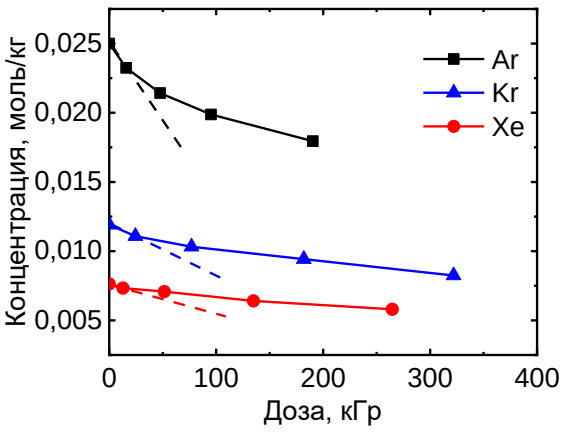


Рисунок 1 *— Кривые расходования бензола при радиолизе образцов C_6H_6/Ng (1:1000) (Ng = Ar, Kr, Xe)*

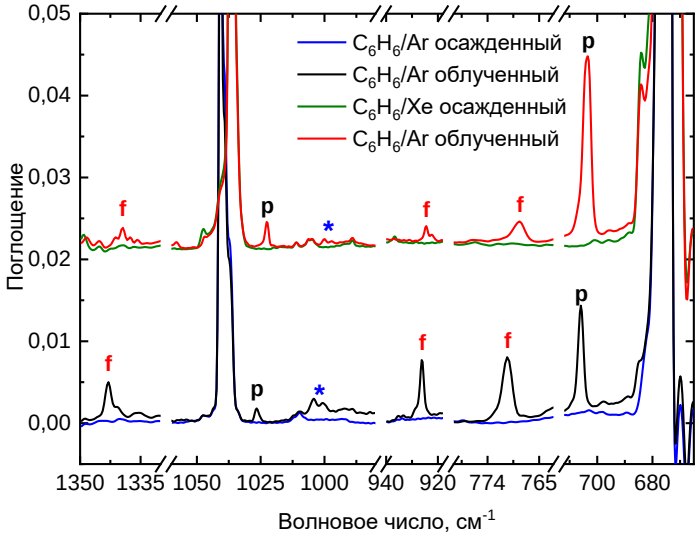


Рисунок 2 *— ИК спектры осажденных и облученных образцов C_6H_6/Ar (1:1000) и C_6H_6/Xe (1:1000) при 6 К. p — фенильный радикал, f — фульвен, * — гексаин-1-диен-3,5. Полосы поглощения с максимумами при 675−673 и 1041−1037 см$^{-1}$ относятся к бензолу*

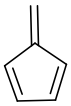
Согласно данным ИК спектроскопии, основными первичными продуктами радиолиза бензола в инертных матрицах являются бензильный радикал и фульвен (Рисунок 2). При этом отношение их радиационно-химических выходов возрастает в ряду Ar<Kr<Xe. При более длительном облучении в ИК спектре появляются достаточно интенсивные полосы поглощения при 3340–3300 см$^{-1}$, которые можно отнести к гексин-1-диену-3,5. Следует отметить, что в рассматриваемых системах, по-видимому, образуются *цис*- и *транс*-изомеры гексин-1-диена-3,5 в различных конформациях, что приводит к сложной структуре полос поглощения в высокочастотной области. С ростом степени превращения бензола скорость образования алкина увеличивается, что позволяет сделать вывод о его образовании в результате вторичных радиационно-индуцированных реакций.

В **разделе 3.2** приведено обсуждение вероятных механизмов радиолиза бензола в матрицах твердых инертных газов. Анализ полученных результатов показывает, что основной вклад в образование продуктов вносят превращения электронно-возбужденных состояний бензола, возникающих при катион-электронной рекомбинации. Эффективность образования продуктов (a,

следовательно, и радиационно-химический выход разложения бензола) зависит от эффективности релаксации возбужденных состояний. Можно ожидать, что, вследствие более высокой поляризуемости криптона и ксенона, релаксация возбужденных состояний в криптоне и ксеноне будет протекать существенно более эффективно, чем в аргоне, что объясняет экспериментально наблюдаемое уменьшение выхода разложения бензола в ряду Ar>Kr>Xe. Следует особо отметить, что радиационно-химический выход расходования бензола сопоставим с выходами расходования алифатических углеводородов. Таким образом, можно заключить, что в малополяризуемом окружении (аргоне) нет оснований говорить об особой «структурной» устойчивости бензольного кольца по отношению к облучению.

Далее рассмотрены механизмы формирования продуктов. Согласно данным, полученным в фотохимических исследованиях в жидкой фазе [2] и в матрицах [3,4], фульвен образуется из состояния S_1.

$C_6H_6^*$ (S_1) →



Фенильный радикал образуется из высоколежащих триплетных состояний [5].

$C_6H_6^*$ (T_n) → $C_6H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$

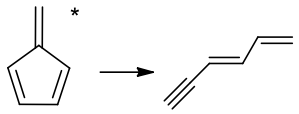
В криптоне и ксеноне выход триплетных состояний должен быть выше из-за внешнего эффекта «тяжелого атома», который связан с увеличением константы спин-орбитального взаимодействия, приводящим к росту вероятности интеркомбинационной конверсии. Это объясняет увеличение относительного выхода фенильного радикала в ряду Ar < Kr < Xe.

$C_6H_6^*$ (S) → $C_6H_6^*$ (T)

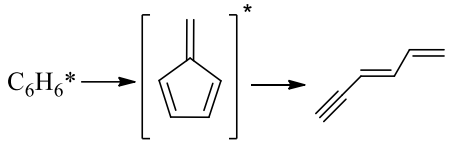
Накопление фенильного радикала замедляется с ростом степени конверсии бензола при облучении. Этот эффект предположительно можно объяснить захватом электронов фенильными радикалами с образованием соответствующих анионов.

$C_6H_5^{\bullet} + e^- \rightarrow C_6H_5^-$

Другим вторичным процессом, протекающим в системе, является образование гексин-1-диена-3,5 из фульвена. Данный процесс наблюдался ранее в исследованиях фотохимии бензола в газовой фазе и в матрице пара-водорода [2,4,6].



В матрице аргона некоторые количества алкина образуются уже при малых конверсиях бензола. Можно предположить, что в этом случае гексин-1-диен-3,5 образуется через фульвен в возбужденном состоянии без его промежуточной стабилизации в матрице.



Полученные в данной работе данные показывают, что эффективность радиационно-химических превращений изолированных молекул бензола существенно зависит от свойств окружения. В частности, в окружении с низкой поляризуемостью (аргоне) радиационно-химический выход превращений бензола сопоставим с соответствующим выходом для молекул радиолиза алифатических углеводородов. Таким образом, радиационная стойкость бензольного кольца в конденсированных средах определяется в значительной мере не молекулярными характеристиками, а возможностью диссипации энергии в среду, которая коррелирует с эффективностью межмолекулярной безызлучательной релаксации возбужденных состояний.

Глава 4 посвящена изучению радиационно-индуцированных превращений ароматических углеводородов (толуол, этилбензол, стирол, фенилацетилен) в матрицах инертных газов. В **разделе 4.1** описан радиолиз толуола в условиях матричной изоляции.

На рисунке 3 приведены кривые расходования толуола в инертных матрицах при радиолизе. Соответствующие радиационно-химические выходы, определенные из линейных начальных участков полученных кривых, составляют 0.71, 0.26 и 0.34 молек./100 эВ для матриц аргона, криптона и ксенона.

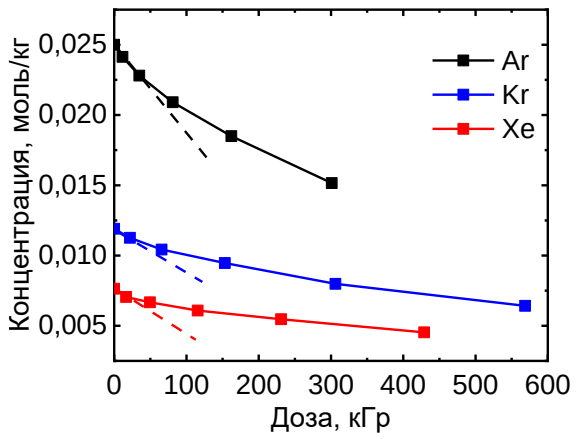


Рисунок 3 — Кривые расходования толуола при радиолизе образцов $C_6H_5CH_3$/Ng (1:1000) (Ng = Ar, Kr, Xe)

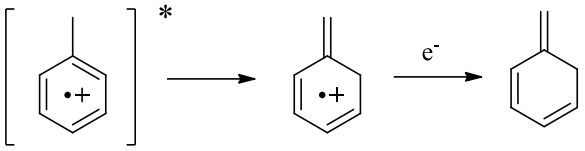
Основными первичными продуктами радиолиза толуола в инертных матрицах являются бензильный радикал и 5-метиленциклогексадиен-1,3 (МЦГД). Во всех матрицах преобладает образование бензильного радикала, однако при этом матрица оказывает значительное влияние на соотношение продуктов. Так, в матрице ксенона практически не образуется МЦГД, а в матрице аргона его образование вносит заметный вклад в процесс деградации толуола.

Можно предположить, что образование радикалов разрыва С–Н связи (в данном случае — бензильных) происходит в результате диссоциации триплетных возбужденных состояний.

$(C_6H_5CH_3)^* (T_n) \rightarrow C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet}$

Дополнительные количества бензильного радикала могут образовываться из колебательно-возбужденных молекул толуола в основном электронном состоянии (S_0) [7].

Механизм образования МЦГД не столь очевиден, поскольку этот продукт не был обнаружен ранее в фотохимических исследованиях толуола. На наш взгляд, в данном случае можно предположить участие ионных частиц. Необходимо помнить, что при радиолизе молекул, изолированных в матрицах, перенос заряда приводит к образованию катион-радикалов в возбужденном состоянии. При этом возможны реакции «горячих» катион-радикалов, приводящие к образованию продуктов, которые эффективно конкурируют с процессами релаксации [8]. Ранее было установлено, что катион-радикал толуола может превращаться в катион-радикал МЦГД при фотолизе [9]. Таким образом, логично предположить, что при радиолизе в матрицах происходит быстрая перегруппировка «горячего» катион-радикала толуола с последующей нейтрализацией электроном.



Общая схема реакций катион-радикала толуола представлена на рисунке 4.

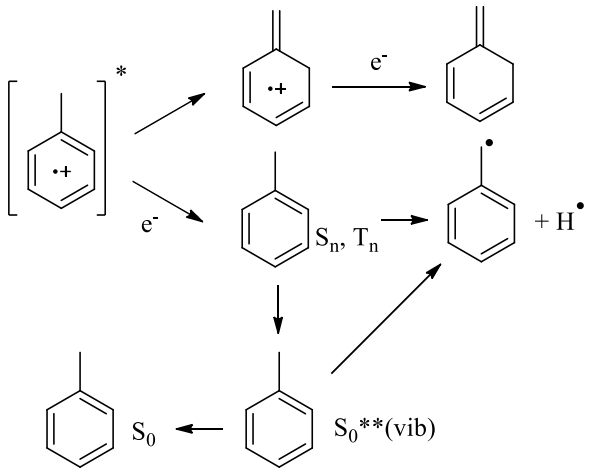


Рисунок 4 *— Схема превращений возбужденных катион-радикалов толуола при радиолизе толуола в инертных матрицах.*
*S_0 ** vib — колебательно возбужденное состояние*

Как было показано ранее [8], реакции «горячих» матрично-изолированных катион-радикалов наиболее эффективны в матрице аргона, где катион-радикал обладает наибольшей избыточной энергией (которая примерно соответствует разнице между энергиями ионизации матрицы и изолированной молекулы), а эффективность релаксации относительно низкая (из-за низкой поляризуемости матрицы). Это объясняет эффективное формирование МЦГД в аргоне и присутствие только следовых его количеств в ксеноне. Второй фактор, влияющий на отношение радиационно-химических выходов бензильного радикала и МЦГД, — увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии в ряду Ar<Kr<Xe из-за упомянутого выше эффекта тяжелого атома. С учетом этого эффекта доля заселяемых триплетных возбужденных состоянии растет при переходе от аргона криптону и далее — к ксенону, что приводит к увеличению выхода бензильного радикала.

В **разделе 4.2** обсуждается радиационно-индуцированные превращения этилбензола. Облучение образцов $C_6H_5C_2H_5$/Ng (1:1000) рентгеновским излучением приводит к достаточно эффективному расходованию этилбензола. На рисунке 5 представлены кривые расходования этилбензола в матрицах инертных газов.

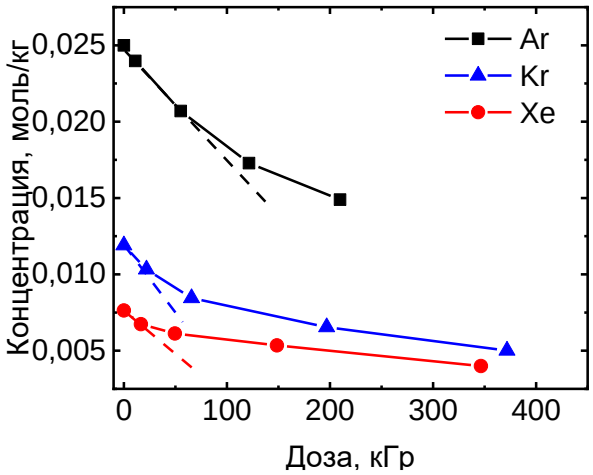


Рисунок 5 *— Кривые расходования этилбензола при радиолизе образцов $C_6H_5C_2H_5$/Ng (1:1000) (Ng = Ar, Kr, Xe)*

Из начальных участков кривых были оценены радиационно-химические выходы расходования этилбензола в матрицах инертных газов, которые составляют 0.85, 0.69 и 0.52 молек./100 эВ для матриц аргона, криптона и ксенона, соответственно. Основными продуктами радиолиза этилбензола в матрицах являются стирол, бензильный радикал, метильный радикал, комплекс C_6H_6…C_2H_4, *E*- и *Z*-5-этилиденциклогексадиены-1,3 (*E*- и *Z*-ЭЦГД), Ng_2H^+, а также радикалы отрыва водорода с общей формулой $C_6H_5C_2H_4\cdot$, конкретную структуру которых трудно однозначно установить на основании только ИК спектроскопических данных. Для отнесения полос поглощения комплекса C_6H_6…C_2H_4 и молекул *E*- и *Z*-ЭЦГД были выполнены квантово-химические расчеты частот колебаний.

Можно предположить, что наблюдаемые радикалы отрыва водорода могут образовываться двумя путями: в результате распада триплетного возбужденного состояния или депротонирования катион-радикала этилбензола (в криптоне и ксеноне).

$C_6H_5C_2H_5^*{}_{(T)} \rightarrow C_6H_5C_2H_4^\bullet + H^\bullet$

Стирол потенциально может образовываться двумя путями: отрыв молекулы водорода от синглетного возбужденного состояния и отрыв двух атомов водорода от триплетного возбужденного состояния.

$C_6H_5C_2H_5^*$ (S) $\rightarrow C_6H_5C_2H_3 + H_2$

$C_6H_5C_2H_5^*$ (T) $\rightarrow [C_6H_5C_2H_4^\bullet]^* \rightarrow C_6H_5C_2H_3$

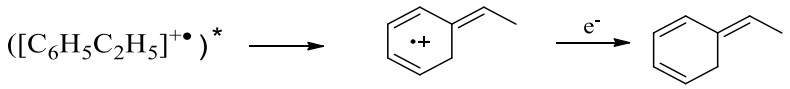
При больших конверсиях этилбензола происходит ускорение накопления стирола. Это может быть связано с образованием дополнительных его количеств из радикалов отрыва водорода.

$C_6H_5C_2H_4^\bullet \rightarrow C_6H_5C_2H_3 + H^\bullet$

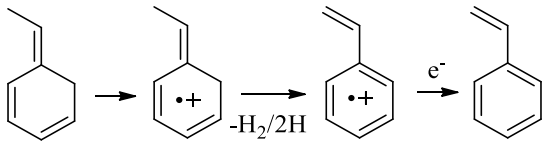
Другой возможный канал распада синглетных возбужденных состояний — образование межмолекулярного комплекса $C_6H_6 \ldots C_2H_4$.

$C_6H_5C_2H_5^*{}_{(S)} \rightarrow C_6H_6 \ldots C_2H_4$

Эффективность образования изомеров этилбензола *E*- и *Z*-ЭЦГД сильно зависит от матрицы: относительный выход каждого из этих соединений падает в ряду Ar>Kr>Xe. В связи с этим можно предположить, что изомеризация протекает по катион-радикальному пути, аналогично описанной выше изомеризации толуола. Следует отметить, что такая катион-радикальная перегруппировка была обнаружена ранее при фотолизе катион-радикала этилбензола в матрице аргона [10]. Такой канал должен быть наиболее эффективен в аргоне, что согласуется с экспериментальными данными.



Кроме того, нельзя исключить, что часть *E*- и *Z*-ЭЦГД в результате вторичных радиационно-индуцированных реакций преобразуются в стирол. Такой катион-радикальный путь также был описан при фотолизе катион-радикал этилбензола в матрице аргона [10].



Радиационно-химический выход бензильного радикала увеличивается в ряду Ar<Kr<Xe. Это может быть связано с его образованием через триплетные возбужденные состояния этилбензола.

$C_6H_5C_2H_5^*{}_{(T)} \rightarrow C_6H_5CH_2\cdot + CH_3\cdot$

Однако выход метильного радикала практически не зависит от матрицы, что, на первый взгляд, не вполне согласуется с данным предположением. Можно предположить, что дополнительные количества метильного радикала в аргоне образуются в результате распада возбужденного катион-радикала этилбензола. Такой путь был описан при радиолизе этилбензола в газовой фазе [11].

$(C_6H_5C_2H_5^{+\bullet})^* \rightarrow C_7H_7^+ + CH_3^\bullet$

Раздел 4.3 посвящен радиолизу стирола в инертных матрицах. Соответствующие кривые расходования представлены на рисунке 6. Начальные

радиационно-химические выходы расходования составили 0.36, 0.20 и 0.19 молек./100 эВ для матриц аргона, криптона и ксенона, соответственно.

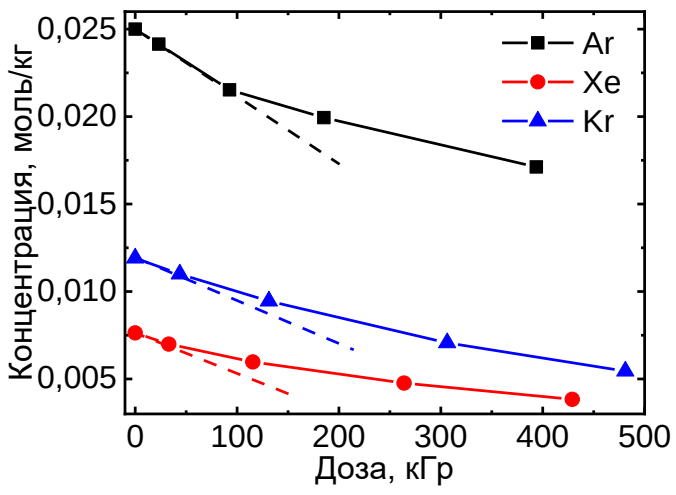


Рисунок 6 *— Кривые расходования стирола при радиолизе образцов $C_6H_5C_2H_3$/Ng (1:1000) (Ng = Ar, Kr, Xe)*

Основными первичными продуктами радиолиза стирола в условиях матричной изоляции являются комплекс C_6H_6…C_2H_2, фенилацетилен, катионы Ng_2H^+, а также, вероятно, радикалы отрыва водорода ($C_6H_5C_2H_2^{\bullet}$).

Опираясь на данные о составе продуктов, можно предположить, что процессы, протекающие при радиолизе стирола в инертных матрицах, в основном аналогичны процессам, протекающим при радиолизе этилбензола.

Так, радикалы отрыва водорода, вероятно, образуются при диссоциации триплетных возбужденных состояний и при депротонировании катион-радикала стирола.

$C_6H_5C_2H_3$* (T) → $C_6H_5C_2H_2^{\bullet}$ + $H^{\bullet}$

Процесс депротонирования катион-радикала стирола представляется маловероятным.

Аналогичным образом, фенилацетилен может возникать при отщеплении молекулы водорода от синглетного возбужденного состояния стирола и при последовательном отрыве двух атомов водорода от триплетного возбужденного состояния. При этом эффективность образования фенилацетилена повышается в ряду Ar<Kr<Xe, что, вероятно, говорит о преобладании двухступенчатого канала.

$C_6H_5C_2H_3$* (S) → C_6H_5CCH + H_2

$C_6H_5C_2H_5^*$ (T) → $[C_6H_5C_2H_2^{\bullet}]^*$→ C_6H_5CCH

$C_6H_5C_2H_2^{\bullet}$ → C_6H_5CCH + $H^{\bullet}$

Комплекс C_6H_6…C_2H_2 образуется при распаде синглетного возбужденного состояния.

$C_6H_5C_2H_3$* (S) → C_6H_6…C_2H_2

В **разделе 4.4** обсуждается радиолиз фенилацетилена в инертных матрицах.

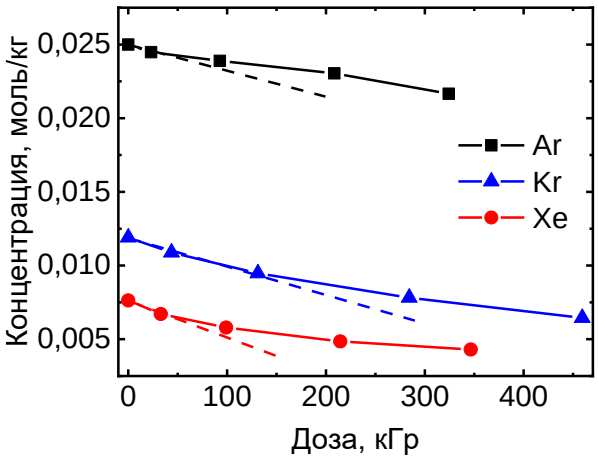


***Рисунок** 7 — Кривые расходования фенилацетилена при радиолизе образцов C_6H_5CCH/Ng (1:1000) (Ng = Ar, Kr, Xe)*

Радиационно-химические выходы расходования фенилацетилена, определенные на начальных участках дозовых зависимостей (Рисунок 7), составляют 0.21, 0.23, 0.27 молек./100 эВ для матриц аргона, криптона и ксенона, соответственно.

Согласно данным ИК спектроскопии, при малых конверсиях фенилацетилена основными продуктами являются фенилэтинильный радикал $C_6H_5CC^{\bullet}$ и Ng_2H^+.

Можно предположить, что образование фенилэтинильного радикала происходит при распаде триплетного возбужденного состояния фенилацетилена, а также при депротонировании первичных катион-радикалов:

$C_6H_5CCH^*$ (T) → $C_6H_5CC^{\bullet}$ + $H^{\bullet}$

$C_6H_5CCH^{+\bullet}$ → $C_6H_5CC^{\bullet}$ + Ng_2H^+

Отметим, что наблюдаемый матричный эффект (наибольший выход расходования углеводорода в матрице ксенона) качественно согласуется с обоими механизмами, поскольку вероятность депротонирования катион-радикалов максимальна в наиболее поляризуемом ксеноне, а выход триплетных состояний возрастает в ряду Ar<Kr<Xe из-за эффекта тяжелого атома.

В **разделе 4.5** приведено сравнение радиационно-химических выходов расходования ароматических углеводородов в инертных матрицах. Данные представлены в таблице 1 (точность определения выходов составляет 15–20%). Как видно из полученных данных, для всех углеводородов, кроме фенилацетилена, эффективность радиолиза падает в ряду Ar>Kr>Xe. Эта зависимость может быть объяснена увеличением эффективности релаксации возбужденных состояний в этом ряду из-за увеличения поляризуемости матрицы. При этом, однако, для

фенилацетилена наблюдается обратная тенденция, которую можно объяснить увеличением эффективности депротонирования первичного катион-радикала, а также увеличением вклада триплетного канала его распада в ряду Ar<Kr<Xe.

Таблица 1. *Радиационно-химические выходы расходования углеводородов в инертных матрицах [молек./100 эВ]*

	бензол	толуол	этилбензол	стирол	фенилаце-тилен
Ar	1.07	0.71	0.85	0.36	0.21
Kr	0.32	0.26	0.69	0.20	0.23
Xe	0.23	0.34	0.52	0.19	0.27

Влияние заместителя качественно подобно тому, которое наблюдалось при радиолизе чистых ароматических углеводородов [12], в то время как включение кратных связей приводит к увеличению радиационной стойкости, как и для ранее исследованных изолированных молекул алифатических углеводородов C_2 [13]. Однако нетривиальным результатом в данном ряду является аномально высокий выход разложения бензола в матрице аргона. Это можно объяснить различием в эффективности и механизмах релаксации возбужденных состояний бензола и алкилбензолов в матрице аргона.

Глава 5 посвящена радиационно-индуцированной низкотемпературной сборке ароматических углеводородов в инертных матрицах.

Раздел 5.1 содержит описание экспериментов по синтезу молекулы бензола из тримера ацетилена. В ИК спектрах образцов C_2H_2/Ng (1:300) (Ng = Ar, Kr, Xe) наблюдаются полосы поглощения мономеров, димеров и тримеров ацетилена. Следует отметить, что температура осаждения образца влияет на количество ассоциатов ацетилена. Так, образец, осажденный при низкой температуре (20 K для ксенона), содержит значительно меньшее количество димеров и тримеров (Рисунок 8). При этом количество тетрамеров и более крупных ассоциатов незначительно даже при высокой температуре осаждения.

В результате облучения рентгеновским излучением образцов C_2H_2/Ng (1:300) в ИК спектрах появляются новые полосы поглощения, соответствующие известным продуктам радиолиза ацетилена (C_2H, C_2, бутадиин, винилацетилен). Кроме того, в

ИК спектрах облученных образцов присутствуют полосы поглощения, которые однозначно можно приписать изолированным молекулам бензола (Рисунок 8).

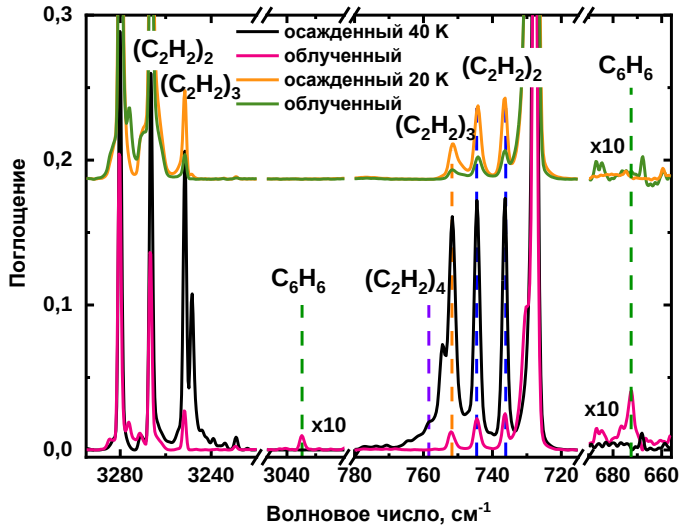


Рисунок 8 *— Фрагменты ИК спектров образцов C_2H_2/Xe (1:300) после осаждения и после облучения*

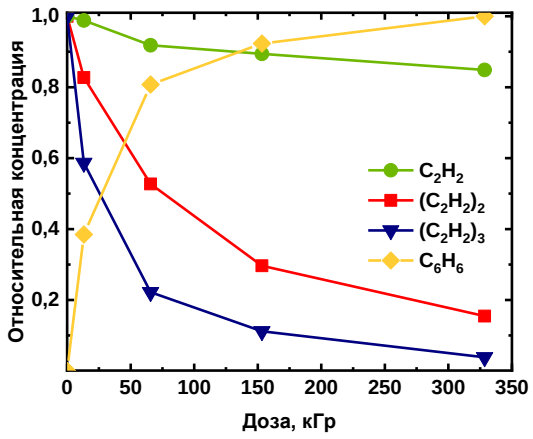


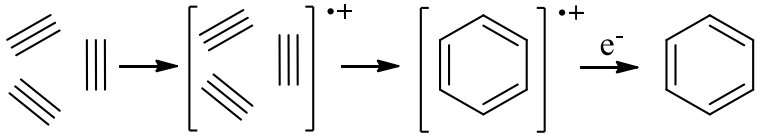
Рисунок 9 *— Кривые накопления бензола и расходования мономеров, димеров и тримеров ацетилена при радиолизе образца C_2H_2/Xe (1:300)*

На рисунке 9 показаны кривые расходования мономеров, димеров и тримеров ацетилена, а также накопления бензола при радиолизе образцов C_2H_2/Xe (1:300). Можно видеть, что накопление бензола почти не происходит после практически полного расходования тримеров ацетилена.

В пользу образования бензола именно из тримеров ацетилена говорят результаты экспериментов с различной температурой осаждения образца. Так, образец C_2H_2/Xe (1:300), осажденный при низкой температуре (20 K), содержит малое количество тримеров и образования бензола в нем при радиолизе не наблюдается (Рисунок 8). При этом нагрев такого облученного образца до температуры диффузии ацетилена (60 K) не приводит к образованию бензола. Полученные результаты исключают многостадийный путь образования бензола с участием пострадиационных реакций активных частиц, образующихся из мономеров и димеров ацетилена.

Можно предположить, что в результате облучения тримера ацетилена в матрицах происходит его ионизация с последующим замыканием цикла, который преобразуется в катион-радикал бензола. При этом катион-радикал бензола не

стабилизируется, а сразу же нейтрализуется электроном с образованием молекулы бензола.



В **разделе 5.2** описана радиационно-индуцированная сборка нафталина из комплекса стирол-ацетилен. По данным ИК спектроскопии в системе $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/Kr$ (1:1:1000) стабилизируется комплекс $C_6H_5C_2H_3\ldots C_2H_2$.

После облучения в ИК спектрах образцов $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/Kr$ (1:1:1000) появляются новые полосы поглощения. Часть из них соответствует продуктам радиолиза «мономерных» ацетилена и стирола. Кроме того, в спектрах облученных образцов присутствуют полосы поглощения при 1014.1, 782.6 и 470.0 см$^{-1}$, которых нет в спектрах бинарных систем ($C_6H_5C_2H_3/Kr$ и C_2H_2/Kr) (Рисунок 10). Их можно отнеси к матрично-изолированным молекулам нафталина.

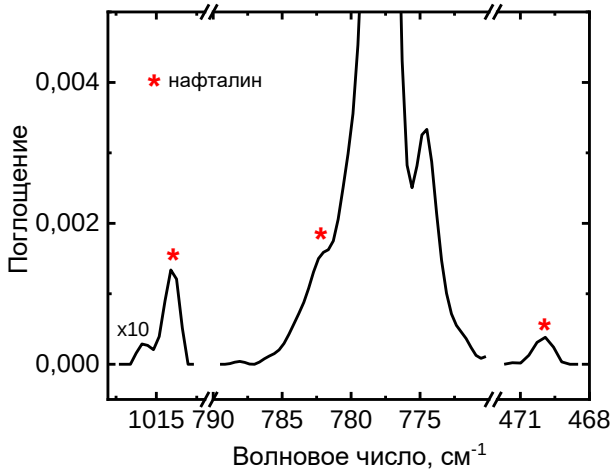


***Рисунок 10** — Фрагменты ИК спектра облученного образца $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/Kr$ (1:1:1000). Интенсивные полосы поглощения с максимумами при 775 и 778 см$^{-1}$ соответствуют стиролу*

На рисунке 11 представлена кинетика накопления нафталина и расходования комплекса $C_6H_5C_2H_3\ldots C_2H_2$ при облучении. Можно видеть, что образование нафталина замедляется при больших конверсиях комплекса. Полученная корреляция позволяет предположить, что образование нафталина происходит именно из комплекса $C_6H_5C_2H_3\ldots C_2H_2$.

В образцах, в которых не было детектируемых количеств комплекса $C_6H_5C_2H_3\ldots C_2H_2$, радиолиз не приводит к образованию нафталина. Этот факт служит дополнительным аргументом в пользу того, что прекурсором нафталина является данный комплекс.

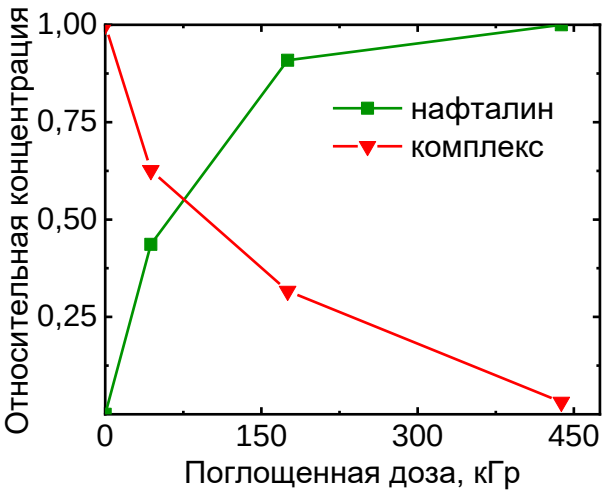
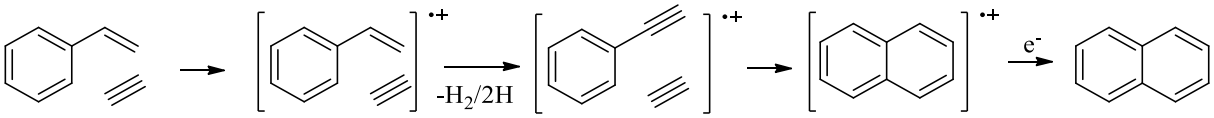


Рисунок 11 *— Кинетика радиационно-индуцированного разложения комплекса $C_6H_5C_2H_3$…C_2H_2 и накопления нафталина при радиолизе образца $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/Kr$ (1:1:1000). Интегральные интенсивности полос поглощения при 737.6 см$^{-1}$ (комплекс) и 1014.1 см$^{-1}$ (нафталин) использованы для оценки относительных концентраций*

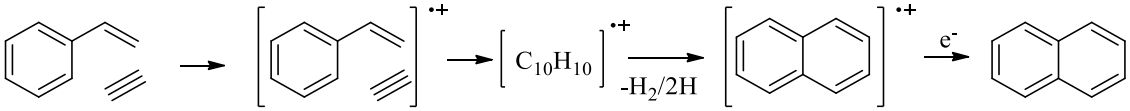
Для изучения механизма сборки нафталина были проведены эксперименты с акцептором электронов (SF_6). В результате радиолиза образцов $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/SF_6/Kr$ (1:1:1:1000) в ИК спектрах появляются полосы поглощения при 1014.0, 1211.2/1213.2 и 1517.9 см$^{-1}$, которые могут быть отнесены к катион-радикалу нафталина на основании сравнения с литературными данными для матрицы аргона [15].

Можно предположить, что катион-радикал нафталина является прекурсором нейтрального нафталина, если в системе отсутствует акцептор электронов. Конкретное описание пути этого процесса на основании имеющихся данных представляется проблематичным. Очевидно, что при действии излучения на систему $C_6H_5C_2H_3/C_2H_2/Kr$ происходит ионизация комплекса $C_6H_5C_2H_3$…C_2H_2. Далее, в принципе, возможны два варианта:

1) дегидрирование с образованием ионизированного комплекса фенилацетилена с ацетиленом с последующим замыканием цикла:



2) присоединение катион-радикала стирола к ацетилену с образованием метастабильного изомера катион-радикала ДГН с его последующим дегидрированием:



Тем не менее, в ИК спектре отсутствуют какие-либо полосы, которые можно было бы приписать указанным интермедиатам, т.е., катион-радикал нафталина образуется в квазиодностадийном процессе (без стабилизации каких-либо наблюдаемых промежуточных продуктов).

В **главе 6** проведен обобщенный анализ основных результатов, полученных в работе. В **разделе 6.1** сформулированы общие представления о механизмах радиолиза ароматических углеводородов в инертных матрицах, обсуждается роль молекулярной структуры и окружения. Из полученных данных можно заключить, что молекулы простых ароматических углеводородов (и, в частности, бензола) не обладают специфической радиационной стойкостью на молекулярном уровне. Эффективность их разложения в условиях эксперимента значительной мере определяется поляризуемостью окружения. Обсуждается также влияние эффективности интеркомбинационной конверсии на соотношение каналов радиолиза и судьба первичных катион-радикалов в зависимости от характеристик среды. В **разделе 6.2** рассматривается роль «заготовок» в сборке ароматических структур. Необходимым условиям для осуществления одностадийной (или квазиодностадийной) сборки является наличие подходящих заготовок. В обоих случаях (бензол и нафталин) была прямо показана возможность такой сборки из конкретных «заготовок»: тримера ацетилена в случае бензола и комплекса стирол-ацетилен в случае нафталина. Экстраполируя полученные данные на астрохимические льды, можно предположить, что и в этих системах синтез ПАУ протекает по схожим механизмам: радиационно-индуцированная сборка из существующих «заготовок» без существенного вклада молекулярной диффузии.

Основные результаты и выводы

1. Определены радиационно-химические выходы расходования бензола, толуола, этилбензола, стирола и фенилацетилена в инертных матрицах. Продемонстрировано критическое влияние физических характеристик инертного окружения на эффективность радиолиза ароматических углеводородов в конденсированных средах.
2. Установлены основные первичные и вторичные продукты радиолиза изолированных молекул бензола в инертных матрицах. Предложен механизм их образования, объясняющий влияние матрицы на соотношение каналов реакций.
3. Определены основные каналы превращений толуола, этилбензола, стирола и фенилацетилена. Предложены вероятные схемы радиационно-индуцированных превращений данных ароматических углеводородов в инертных матрицах.
4. Показана возможность одностадийной радиационно-индуцированной сборки молекулы бензола из тримера ацетилена при низких температурах.
5. Показана возможность одностадийной радиационно-индуцированной сборки нафталина из комплекса стирол-ацетилен. На основании анализа полученных результатов предположено, что образование нафталина происходит через промежуточное образование его катион-радикала.

Список литературы

1. Zasimov P.V., Belousov A.V., Baranova I.A., Feldman V.I. Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // Radiat. Phys. Chem. — 2020. — Vol. 177. — P. 109084.
2. Bryce-Smith D., Gilbert A. The organic photochemistry of benzene — I // Tetrahedron. — 1976. — Vol. 32. — P. 1309–1326.
3. Johnstone D.E., Sodeau J.R. Matrix-controlled photochemistry of benzene and pyridine // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 165–169.
4. Toh S.Y., Djuricanin P., Momose T., Miyazaki J. UV photochemistry of benzene and cyclohexadienyl radical in solid parahydrogen // J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 119. — P. 2683–2691.
5. Feldman V.I., Sukhov F.F., Logacheva E.A., Orlov A.Y., Tyulpina I.V., Tyurin D.A. Reactions of H atoms produced by electron irradiation of benzene in solid xenon: IR spectrum of cylohexadienyl radical and possible involvement of $HXeC_6H_5$ // Chem. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 437. — P. 207–211.
6. Kaplan L., Walch S.P., Wilzbach K.E. Photolysis of benzene vapor at 1849 Å formation of cis-1,3-hexadien-5-yne // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 5646–5647.
7. Ikeda N., Nakashima N., Yoshihara K. Photochemistry of toluene vapor at 193 nm. Direct measurements of formation of hot toluene and the dissociation rate to benzyl radical // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 82. — P. 5285–5286.
8. Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyulpina I.V. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 5. — P. 1769–1774.
9. Kelsall B.J., Andrews L. Absorption spectra and photochemical rearrangements of toluene, cycloheptatriene, and norbornadiene cations to methylenecyclohexadiene cation in solid argon // J. Am. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 1413–1419.
10. Kelsall B.J., Andrews L. Absorption spectra and photochemical rearrangements of alkyl- and dialkylbenzene cations in solid argon // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 5893–5898.
11. Sakurai Y., Yamamoto S., Takamuku H. The γ-radiolysis and mercury-

photosensitized decomposition of ethylbenzene vapor // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1971. — Vol. 44. — P. 574–576.

12. Foeldiak G. Radiation chemistry of hydrocarbons. Budapest: Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, 1981.
13. 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.
14. Golovkin A.V., Davlyatshin D.I., Serebrennikova A.L., Serebrennikov L.V. Acetylene associates $(C_2H_2)_n$ (n = 2–4). IR-spectra in argon matrixes and quantum-chemical calculations // J. Mol. Struct. — 2013. — Vol. 1049. — P. 392–399.
15. Szczepanski J., Roser D., Personette W., Eyring M., Pellow R., Vala M. Infrared spectrum of matrix-isolated naphthalene radical cation // J. Phys. Chem. — 1992. — Vol. 96. — P. 7876–7881.

Список опубликованных работ по теме диссертации

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

1. 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? // J. Phys. Chem. A. — 2019. — Vol. 123. — P. 5199–5205 (Импакт-фактор WoS 2.781)
2. Lukianova M.A., Sosulin I. S., Tyurin D. A., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated toluene molecules in low-temperature matrices: Towards better understanding of molecular radiation chemistry in condensed phases // Radiat. Phys. Chem. — 2020. — Vol. 176. — P. 109022 (Импакт-фактор WoS 2.858)
3. Lukianova M.A., Feldman V.I. Direct evidence for a single-step radiation-induced assembling of benzene ring from acetylene trimer at cryogenic temperatures // Radiat. Phys. Chem. — 2021. — Vol. 183. — P. 109417 (Импакт-фактор WoS 2.858)
4. Lukianova M.A., Feldman V.I. Radiation-induced closure of the second aromatic ring: Possible way to PAH starting from a styrene-acetylene complex

// Radiat. Phys. Chem. — 2021. — Vol. 191. — P. 109847 (Импакт-фактор WoS 2.858)

Тезисы докладов

5. Lukianova M. A., Sanochkina E. V., Feldman V. I. The Radiation Resistance of Benzene in Condensed Phases: is it Intrinsic? // 13th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP 2018) Moscow, Russia, 2018.
6. Lukianova M. A., Sanochkina E. V., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated benzene molecules // Toruń Astrophysics, Spectroscopy and Quantum Chemistry School, Toruń, Poland, 2019.
7. Лукьянова М.А. Сравнительные исследования радиационной чувствительности и направления превращений изолированных молекул ароматических углеводородов в условиях матричной изоляции // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», Москва, Россия, 2021

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Фельдману В.И. за чуткое руководство и всестороннюю поддержку, д.х.н. Сухову Ф.Ф., к.х.н. Тюрину Д.А. и Тюльпиной И.В. за их вклад в методическое обеспечение выполненных экспериментальных исследований, Сосулину И.С. за проведение квантово-химических расчетов, использованных в данной работе, а также всему коллективу лаборатории химии высоких энергий, в особенности к.х.н. Саночкиной Е.В., Брилинг К.Р. и Волосатовой А.Д. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (20-33-90180) и РНФ (21-13-00195).