

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ НИТРИЛОВ С МЕТИНОВЫМ РАДИКАЛОМ В РАЗРЕЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЛАКАХ И АТМОСФЕРАХ ПЛАНЕТ

Л. И. Крикунова^{1,2}, Д. П. Порфирьев^{1,2}

¹Самарский национальный исследовательский университет им. С. П. Королева,
²Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН

В данной работе в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала ω b97xd и базисного набора cc-pvtz рассчитаны молекулярные параметры реагентов, переходных состояний, барьеров и продуктов химических реакций синильной кислоты, ацетонитрила, пропаннитрила с метиновым радикалом. Построены профили поверхностей потенциальной энергии реакций. Энергии структур рассчитаны в пределе бесконечного базиса при помощи двухточечной экстраполяционной формулы, значения для которой были получены методом связанных кластеров в реализации CCSD(T)-F12. Рассчитаны константы скорости для каждого шага реакций на основе теории РРКМ.

THE REACTIONS OF THE METHYLIDYNE RADICAL WITH NITRILES IN COLD MOLECULAR CLOUDS AND PLANETARY ATMOSPHERES

L. I. Krikunova^{1,2}, D. P. Porfirev^{1,2}

¹Samara national research university, ²Lebedev Physical Institute, Samara Branch

In this work, using the hybrid density functional theory method ω b97xd/cc-pvtz, the molecular parameters of reagents, transition states, barriers, and products of chemical reactions of hydrocyanic acid, acetonitrile, and propanenitrile with a methine radical are calculated. Potential energy surfaces of reactions are constructed. The rate constants for each reaction step were calculated using the RRKM approach.

Введение

Количество обнаруженных в космическом пространстве органических молекул растет. Раскрытие механизма образования таких соединений позволяет делать обоснованные предположения о происхождении жизни на Земле и за ее пределами. В основе жизни лежит молекула ДНК, состоящая из повторяющихся блоков — нуклеотидов, в состав которых входят азотистые основания и другие циклические соединения. Получение простейших аминокислот, содержащих, кроме карбоксильной, еще и аминную группу NH₂, в эксперименте Миллера — Юри было одним из первых шагов в изучении механизма образования органических молекул из неорганических. В данной работе раскрыты механизмы взаимодействия молекул некоторых нитрилов с метиновым радикалом. В большом количестве молекулы синильной кислоты и пропаннитрила обнаружены в атмосфере Титана. Также пропаннитрил найден в газопылевом облаке Стрельца B2 [1]. Высокая концентрация молекул ацетонитрила зафиксирована в протопланетном диске вокруг звезды MWC 480.

Повсеместно обнаруженный в космосе метиновый радикал CH является высокореактивным [2], что позволяет ему при одиночном столкновении безбарьерно присоединиться к молекуле с образованием начального аддукта реакции. Изучение взаимодействия метинового радикала с молекулами нитрилов дает представление о возможных продуктах химических реакций, среди которых могут быть предшественники азотистых оснований, являющихся строительными блоками в цепочках ДНК.

Методы и программное обеспечение

Для нахождения геометрий реагентов, продуктов, переходных и промежуточных состояний, а также для расчета колебательных частот и энергии нулевых колебаний использовалась теория функционала плотности с комбинацией функционал/базисов $b97xd/cc-pvtz$ [3]. Энергии для построения поверхности потенциальной энергии для H_2C_2N рассчитаны с использованием метода двухточечной экстраполяции к пределу полного базисного набора CBS

$$E_{CBS} = E_1 + 0.69377 \cdot (E_1 - E_2), \quad (1)$$

значения для которого были получены методом связанных кластеров в реализации CCSD(T)-F12 и базисными наборами cc-pvtz ($E_1 = E_{CCSD(T)-F12/cc-pvtz-f12}$) и cc-pvqz ($E_2 = E_{CCSD(T)-F12/cc-pvqz-f12}$).

Поправка при переходе от базиса cc-pvtz к пределу CBS составляет не более 0.2 ккал/моль, а требования к вычислительным ресурсам возрастают непропорционально сильно, поэтому для более крупных систем экстраполяция к CBS не производилась. Полученные молекулярные параметры и относительные энергии были использованы для поиска констант скоростей на каждом шаге реакций в пределе нулевого давления и низких температур с использованием подхода РРКМ [4].

Структуры соединений построены с использованием программы ChemDraw Ultra 8.0. Квантово-химические расчеты проводились с использованием программных пакетов Gaussian версии 09 [5] и MOLPRO [6], установленных на вычислительном центре Самарского университета «Сергей Королев». Расчет констант скорости на каждом шаге реакции, а также относительные выходы продуктов реакции в процентах произведен в программном пакете Unimol. Совокупность используемых методов позволяет получить высокую химическую точность [7] и сделать корректные выводы о возможных путях развития реакции.

Обсуждение результатов: поверхности потенциальной энергии реакций

Анализ профилей поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для взаимодействия нитрилов с метиновым радикалом дает возможность сделать вывод о том, что относительные выходы продуктов химической реакции зависят от способа присоединения метинового радикала к молекуле. Высокая реакционная способность метинового радикала позволяет ему образовывать начальные аддукты химической реакции безбарьерно. Аддукты, образованные безбарьерно и ведущие к доминирующим продуктам реакций, представлены на рис. 1.

Для реакции с пропаннитрилом доминирование концентрации аддукта w_1 ведет к преобладанию продукта p_9 . Вторичный продукт с долей 25 % — это этилен с сопутствующим радикалом $CNCH_2$ (p_2). Присоединение CH к тройной связи с образованием аддукта i_2 ведет практически исключительно (с долей 98 %) к получению метилрадикала с сопутствующим продуктом p_{13} в результате прямого отрыва группы CH_3 . Альтернативный путь реакции от начального аддукта i_3 приводит к большому выходу продукта p_1 (94 %), а в случае доминирования i_4 — наибольшую вероятность получения имеет продукт p_7 (84 %). Таким образом, реакция метинового радикала с пропаннитрилом представляет собой важный шаг к образованию гетероциклических азотсодержащих молекул в межзвездной среде, так как может не только приводить непосредственно к гетероциклическим соединениям, но и генерировать такие радикалы, как CH_2CN и его изомер CH_3NC .

Аналогично для реакции ацетонитрила с радикалом CH в условиях одиночного столкновения анализ профиля ППЭ и рассчитанные в пределе одиночных столкновений значения

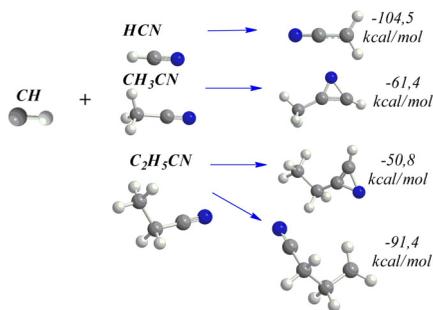


Рис. 1. Образование начальных аддуктов в реакциях метинового радикала с молекулами нитрилов

констант скоростей и относительных выходов свидетельствуют о том, что при доминировании концентрации начального аддукта i_3 максимум концентрации (97 %) получен для линейного продукта — молекулы синильной кислоты (p_{37}, p_{38}), которая представляет интерес при изучении химических реакций в холодном космосе. Нельзя исключать и сопутствующие радикалы, рассматриваемые как потенциальные строительные кирпичики для более крупных молекул в астрохимии.

При анализе профиля ППЭ для реакции молекулы синильной кислоты с метиновым радикалом среди всех найденных путей реакции выявлены простые одно- или двухступенчатые, ведущие к росту линейных молекул. Теория РПКМ предсказывает два доминирующих продукта реакции, p_3 и p_4 . Образование первого, цианометилена, значительно опережает образование второго, цианометилена, с относительными выходами 68.2 и 31.8 % соответственно. Преобладающие продукты реакций представлены на рис. 2.

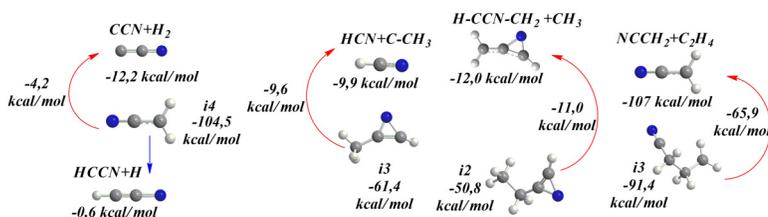


Рис. 2. Предсказанные в результатах теоретического исследования продукты реакций метинового радикала с молекулами нитрилов

Заключение

В работе раскрыты механизмы формирования циклических и ациклических азотсодержащих соединений в результате реакций метинового радикала с некоторыми нитрилами. Во всех реакциях преобладающими продуктами являются линейные структуры. Для ацетонитрила и пропаннитрила это изомеры CH_2CN и CH_2NC и молекула синильной кислоты. В случае реакции последней с CH доминируют линейные структуры. И хотя выход наиболее интересных, циклических, структур мал, исследованные реакции можно рассматривать

в качестве первых ступеней химической эволюции. Из простейших молекул с закрытой оболочкой и радикалов могут образовываться более сложные органические соединения. Они в свою очередь могут запускать реакции, приводящие к образованию полициклических органических соединений, которые можно рассматривать как начальную стадию абиогенеза, ведущую к синтезу большинства основных аминокислот.

Работа выполнена в рамках гранта № 075-15-2021-597 «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике».

Библиографические ссылки

- [1] *Wiesemeyer H., Güsten R., Menten K. M.* Unveiling the chemistry of interstellar CH. Spectroscopy of the 2 THz $N = 2 \leftarrow 1$ ground state line // *Astron. Astrophys.* — 2018. — Vol. 37. — P. 601–612.
- [2] *Xu D., Li D.* CH as a molecular gas tracer and c-shock tracer across a molecular cloud boundary in Taurus // *Astrophys. J.* — 2016. — Vol. 90. — P. 798–812.
- [3] *Chai J.D.* Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2008. — Vol. 10. — P. 6615–6620.
- [4] *Markus R. A.* Unimolecular reactions, rates and quantum state distribution of products *Philosophical Transactions of the Royal Society* // *Astrophys. J.* — 1990. — Vol. 332. — P. 283–296.
- [5] *Frish M. J.* Gaussian 09 (Revision A.1). — URL: <https://gaussian.com>.
- [6] *Werner H. J.* MOLPRO, Version 2010.1, A Package of Ab Initio Programs // MOLPRO.NET: University of Cardiff, UK. — <https://www.molpro.net/info/release/doc/manual/index.html>.
- [7] *Zhang J., Valeev E. F.* Prediction of Reaction Barriers and Thermochemical Properties with Explicitly Correlated Coupled-Cluster Methods: A Basis Set Assessment // *Journal of Chemical Theory and Computation.* — 2012. — Vol. 8. — P. 3175–3186.