

УДК 544.01; 544.431

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРОПАННИТРИЛА С МЕТИНОВЫМ РАДИКАЛОМ В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ

Л. И. Крикунова^{1,2}, А. А. Николаев^{1,2}, Д. П. Порфирьев^{1,2}, А. М. Мебель³

Представлены результаты квантово-химического исследования реакции пропаннитрила с метиновым радикалом при параметрах, характерных для глубокого космоса. Был построен профиль поверхности потенциальной энергии, включающий энергетически наиболее выгодные пути, а также рассчитаны кинетические константы реакции. Предложенный механизм предсказывает формирование множества циклических и ациклических продуктов с преобладанием линейных молекул.

Ключевые слова: теория функционала плотности, квантовая химия, поверхность потенциальной энергии, пропаннитрил, пиррол, метиновый радикал.

Введение. Изучение процессов формирования и эволюции небесных тел – актуальная задача современной науки. В 1953–1954 г.г. С. Миллер и Г. Юри провели знаковый эксперимент по получению из базовых химических элементов (углерод, азот, кислород, водород) пяти аминокислот [1]. В 2008 году эксперимент был повторён, оказалось, что полученных аминокислот гораздо больше – 22, среди которых глицин, аланин, входящие в состав белков [2, 3]. Современные спектроскопические наблюдения подтверждают наличие в космосе не только базовых, но и органических, в том числе азотсодержащих, соединений [4, 5]. Соединения типа R–C≡N, нитрилы, обнаруживают себя в спектрах многих тел внутри и за пределами солнечной системы [6]. Взаимодействие простых нитрилов с повсеместно встречающимся в космосе метиновым радикалом СН ведет к образованию линейных и циклических азотсодержащих соединений.

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, 443086 Россия, Самарская область, Самара, Московское шоссе, 34Б; e-mail: lubov_markova@inbox.ru.

² Самарский филиал ФИАН им. П. Н. Лебедева (СФ ФИАН), 443110 Россия, Самарская область, Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

³ Международный университет Флориды, 33199 США, Флорида, Майами, Юго-западная 8-я улица, 11200.

Толиновые смолы ($C_xH_yN_z$), в большом количестве обнаруженные, например, в атмосфере Титана [6], могут образовываться из простых соединений под воздействием излучения. Пропаннитрил C_2H_5CN повсеместно встречается в молекулярных облаках Ориона и Тельца, а также атмосфере Титана, что делает его перспективным кандидатом-предшественником более сложных молекул [7, 8]. В представленной работе на современном уровне, позволяющем обеспечить химическую точность получаемых значений относительной энергии и кинетическую точность констант скоростей, исследована реакция пропаннитрила с метиновым радикалом.

Методика. С использованием гибридного метода теории функционала плотности ω b97xd [9, 10] и корреляционно согласованного базисного набора Данинга cc-pvtz [11] найдены геометрии реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов, а также рассчитаны колебательные частоты. Значения энергий продуктов, реагентов и переходных состояний получены с использованием метода связанных кластеров CCSD(T)-F12 [12, 13]. Далее значения энергий всех структур приведены относительно энергии исходных реагентов, принятой за 0.

Результаты и их обсуждение. Профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ), включающий только наиболее энергетически выгодные пути, показан на рис. 1. Метиновый радикал обладает высокой реакционной способностью, вследствие чего безбарьерно образуются [14, 15] первичные аддукты – w1-w5 и w12. Образование w1 с энергией -37.9 ккал/моль, осуществляется за счёт присоединения атома углерода метинового радикала к атому азота молекулы пропаннитрила. В результате встраивания метинового радикала в тройную связь CN образуется соединение w2 с трёхчленным циклом (-50.8 ккал/моль). Внедрение метинового радикала в C–C связь приводит к образованию интермедиатов w3 (-91.4 ккал/моль), w4 (-90.8 ккал/моль), w5 (-93.4 ккал/моль) и w12 (-99.9 ккал/моль). Аддукты w1 и w2 соединены друг с другом напрямую барьером b18 (-1.6 ккал/моль), w4 через переходное состояние b14 (-52.3 ккал/моль) с w5, а через барьер b4 (-64.8 ккал/моль) – с интермедиатом w12.

Из интермедиата w1 за один шаг, включающий перескок атома водорода из группы CH_3 и разрыв связи C– CH_2 , через переходное состояние b20 с энергией -9.4 ккал/моль возможно получение этилена C_2H_4 с сопутствующим продуктом $CNCH_2$ (w13), общая энергия которых -83.5 ккал/моль. Миграция атома водорода и замыкание трёхчленного кольца через переходное состояние b41 (-2.2 ккал/моль), в результате чего образуется промежуточный интермедиат w33 с энергией -59.4 ккал/моль, открывает 3 других пути к продуктам. Первый с наиболее энергетически выгодным начальным барьером

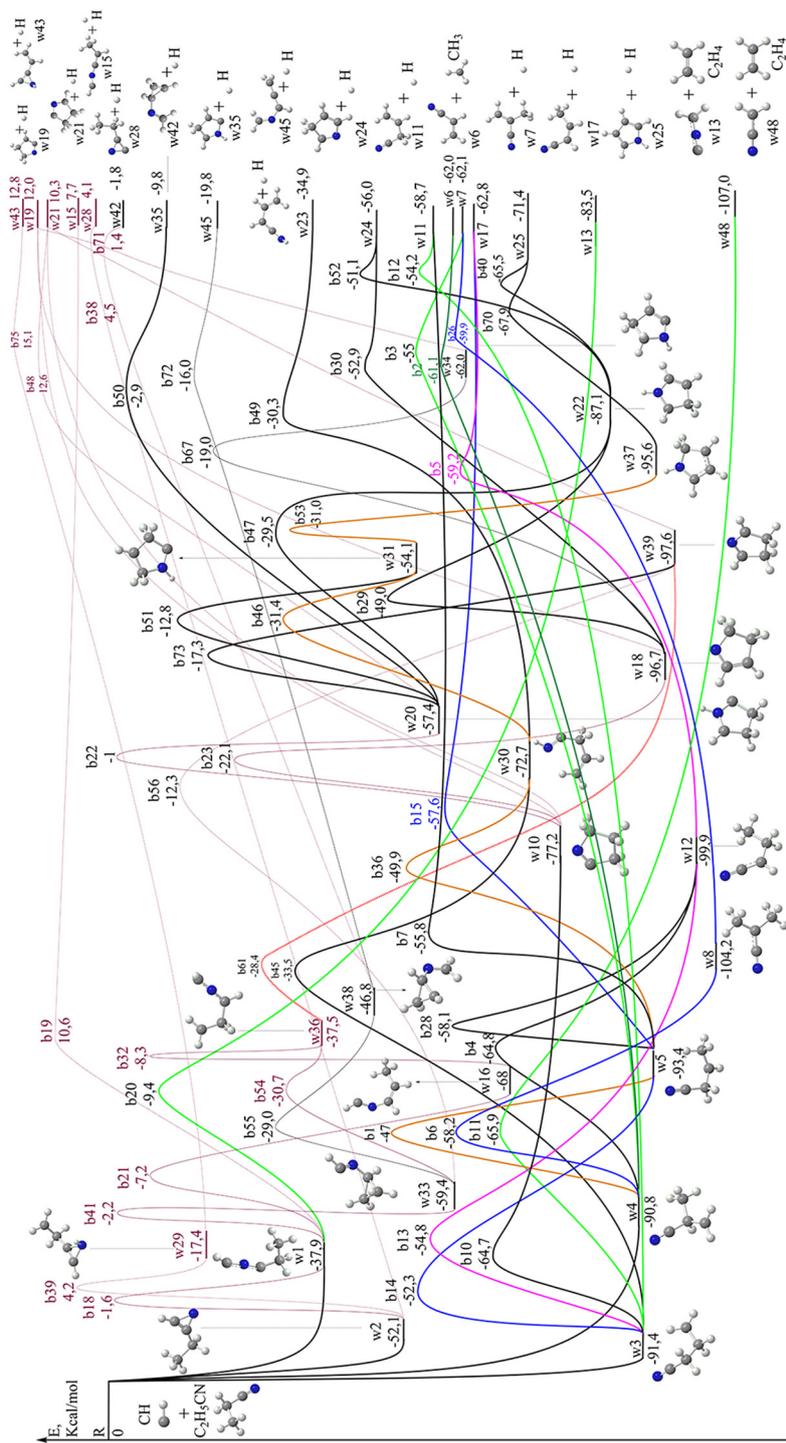


Рис. 1: Поверхность потенциальной энергии реакции пропаннитрила C₂H₅CN с метиловым радикалом CH.

w33 \rightarrow b54 (-30.7 ккал/моль) \rightarrow w36 (-37.5 ккал/моль) \rightarrow b61 (-28.4 ккал/моль) \rightarrow w39 (-97.6 ккал/моль). Вторая, наиболее затратная трансформация w33 \rightarrow b56 (-12.3 ккал/моль) \rightarrow w39 (-97.6 ккал/моль). Из w39 посредством отрыва атома водорода может образовываться циклический продукт w21 (10.3 ккал/моль). Почти такого же, как и в первом случае, энерговыклада требует ветвь w33 \rightarrow b55 (-29.0 ккал/моль) \rightarrow w38 (-46.8 ккал/моль). Из интермедиата w38 открываются два наиболее вероятных пути через комплексы b71 и b72. Барьер b71 обладает энергией 1.4 ккал/моль, а в результате перехода отрывается один атом водорода из группы CH_2 в трёхчленном цикле с образованием продукта с w42 (-1.8 ккал/моль). Отрыв водорода из группы CH гораздо более выгоден энергетически, характеризуется барьером b72 (-16.0 ккал/моль) и приводит к продукту w45 (-19.8 ккал/моль). Кроме преобразования w1 \rightarrow w33, возможны два последовательных перескока атома водорода w1 \rightarrow b21 (-7.2 ккал/моль) \rightarrow w16 (-68.0 ккал/моль) \rightarrow b32 (-8.3 ккал/моль) \rightarrow w36. Прямой отрыв атома водорода в w1 из группы CH_3 приводит к продукту w15 (7.7 ккал/моль).

Для интермедиата w2 характерны во многом аналогичные пути к продуктам. Во-первых, через барьер b38 с энергией 4.5 ккал/моль возможен прямой отрыв атома водорода и образование w28 (4.1 ккал/моль). Во-вторых, миграция и отрыв атома водорода w2 \rightarrow b39 (4.2 ккал/моль) \rightarrow w29 (-17.4 ккал/моль) \rightarrow b75 (15.1 ккал/моль) \rightarrow w43 (12.8 ккал/моль). Схожая, но более интересная с энергетической точки зрения ветвь w2 \rightarrow b37 (-5.7 ккал/моль) \rightarrow w32 (-51.0 ккал/моль) \rightarrow b57 (-15.7 ккал/моль) \rightarrow w40 (-20.0 ккал/моль).

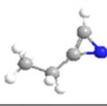
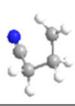
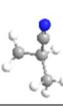
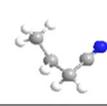
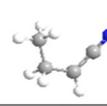
Самое большое число наиболее энергетически выгодных путей ответвляется от интермедиата w3. Разрыв C-C связи за один шаг через переходный комплекс b11 с одной из самых низких энергий в -65.9 ккал/моль приводит к образованию этилена C_2H_4 с сопутствующим продуктом w48 (-107.0 ккал/моль). В результате отрыва атома водорода из группы CH_2 за один шаг через барьер b12 с энергией -54.2 ккал/моль образуется w11 (-58.7 ккал/моль). Третий путь w3 \rightarrow b13 (-54.8 ккал/моль) \rightarrow w12 (-99.9 ккал/моль) \rightarrow b5 (-59.2 ккал/моль) \rightarrow w17 (-62.8 ккал/моль) – это снова перескок с последующим отрывом атома водорода. Четвёртая ветвь – это замыкание пятичленного гетероцикла w10 (-77.2 ккал/моль), также требующее преодоления одного из нетребовательных барьеров b10 (-64.7 ккал/моль). Дальнейшие четыре преобразования гораздо более энергетически требовательны. Первые два – это безбарьерные отрывы атомов водорода группы CH_2 цикла дают циклические продукты w19 (12.0 ккал/моль) и w21 (10.3 ккал/моль). Третий путь лежит через циклический интермедиат w20: w3 \rightarrow b22 (-1 ккал/моль)

→ w20 (-57.4 ккал/моль). В свою очередь он через отрыв водорода с барьером b48 (12.6 ккал/моль) преобразуется в циклический продукт w21, а переход w20 → b73 (-17.3 ккал/моль) → w39 (-97.6 ккал/моль) после безбарьерного отрыва водорода приводит к w21. Особый интерес представляет путь, ведущий от w20 к образованию пиррола: w20 → b51 (-12.8 ккал/моль) → w31 (-54.1 ккал/моль) → b53 (-31.0 ккал/моль) → w37 (-95.6 ккал/моль) → b70 (-67.9 ккал/моль) → w25 (-71.4 ккал/моль). Трансформация w10 → b23 (-22.1 ккал/моль) → w18 (-96.7 ккал/моль) → b30 (-52.9 ккал/моль) даёт циклический продукт реакции w24 (-56 ккал/моль). Ответвление w18 → b29 (-49.0 ккал/моль) → w22 (-87.1 ккал/моль) снова ведёт к пирролу w25 через барьер b40 (-65.5 ккал/моль), а через b52 (-51.1 ккал/моль) – к продукту w24.

Для аддукта w4 найдены три пути, ведущие к продуктам. Первые два – это отрывы водорода: w4 → b3 (-55.0 ккал/моль) → w7 (-62.1 ккал/моль) и w4 → b2 (-61.1 ккал/моль) → w6 (-62.0 ккал/моль). Третья ветвь – это двухшаговый процесс перехода и отрыва водорода w4 → b6 (-58.2 ккал/моль) → w8 (-104.2 ккал/моль) → b26 (-59.9 ккал/моль) → w7 (-61.1 ккал/моль).

Т а б л и ц а 1

Основные продукты реакции и их выходы в процентном соотношении

Основные продукты реакции C ₂ H ₅ CN и их выходы		Доминирующий интермедиат					
							
		w1	w2	w3	w4	w5	w12
w6	 +CH ₃	0.43%	0.42%	0.43%	77.76%	12.51%	80.33%
w7	 +H	0.01%	0.01%	0.01%	15.20%	1.29%	0.02%
w11	 +H	2.50%	2.40%	2.50%	2.46%	30.31%	0.38%
w17	 +H	0.50%	0.49%	0.50%	4.38%	53.83%	18.88%
w48	 +C ₂ H ₄	96.59%	94.56%	96.62%	0.17%	2.06%	0.38%

Пути, начинающиеся из w5 и не проходящие через уже описанные ветви для w1, w2, w3, w4, представляют собой, во-первых, одношаговые отрывы водорода: w5 → b7 (-55.8 ккал/моль) → w11 (-58.7 ккал/моль) и w5 → b15 (-57.6 ккал/моль) → w17

(-62.8 ккал/моль). А во-вторых, цепочку более сложных превращений: w5 → b36 (-49.9 ккал/моль) → w30 (-72.7 ккал/моль) → b49 (-30.3 ккал/моль) → w23 (-34.9 ккал/моль), одно из ответвлений которой приводит к пирролу: w30 → b46 (-31.4 ккал/моль) → w31 → b53 → w37 → b70 → w25.

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакции C_2H_5CN+CH

Шаг реакции	c^{-1}						
w4→w5	1.89E+10	w5→pW17	4.07E+10	w18→pW24	1.39E+10	w30→pW23	9.11E+08
w5→w4	6.63E+09	w2→w1	1.58E+05	w12→pW6	2.55E+11	w20→pW35	7.07E+04
w4→pW6	1.79E+11	w1→w2	9.15E+05	w16→w36	6.02E+04	w20→w31	3.83E+06
w4→pW7	2.40E+10	w1→pW15	3.94E-03	w36→w16	5.78E+07	w31→w20	1.57E+07
w4→w12	9.92E+07	w1→pW13	3.27E+07	w5→w30	7.20E+07	w22→pW24	1.88E+10
w12→w4	1.19E+07	w1→w16	7.73E+07	w30→w5	8.68E+09	w31→w37	1.26E+10
w12→pW17	5.78E+10	w16→w1	6.41E+04	w2→pW28	3.39E+03	w37→w31	8.33E+06
w4→w8	1.33E+10	w10→w20	1.65E+03	w2→w29	2.04E+02	w33→w36	5.02E+09
w8→w4	1.05E+09	w20→w10	8.56E+03	w29→w2	5.29E+06	w36→w33	2.90E+11
w5→pW11	2.35E+10	w10→w18	2.38E+07	w22→pW25	4.03E+11	w33→w38	2.94E+08
w3→w10	5.66E+09	w18→w10	3.76E+05	w1→w33	2.81E+05	w38→w33	2.40E+10
w10→w3	1.02E+13	w10→pW21	4.46E+03	w33→w1	7.73E+03	w33→w39	8.22E+05
w3→pW48	1.06E+12	w10→pW19	8.85E+06	w3→w1	4.51E+06	w39→w33	9.45E+03
w3→pW11	2.42E+10	w8→pW7	5.58E+09	w1→w3	2.43E+11	w29→pW46	1.69E-10
w3→w12	4.49E+09	w5→w12	5.74E+09	w30→w31	3.04E+07	w36→w39	9.91E+10
w12→w3	1.18E+09	w12→w5	3.93E+09	w31→w30	2.52E+10	w39→w36	1.97E+07
w3→w5	8.52E+09	w18→w22	1.05E+09	w20→w22	2.39E+09		
w5→w3	1.63E+09	w22→w18	2.42E+09	w22→w20	1.67E+07		

Константы скоростей для реакции пропаннитрила C_2H_5CN с метиновым радикалом в рамках теории РРКМ. Расчет коэффициентов ветвления продуктов реакции и констант скоростей шагов в рамках теории РРКМ производился в программном пакете Unimol. В качестве стартовых структур выбирались по отдельности интермедиаты w1, w2, w3, w4, w5, w12, что определяется условиями поставленной задачи: при однократных столкновениях, типичных для астрохимии, безбарьерная рекомбинация метинового радикала с молекулой пропаннитрила приводит к конкретному аддукту, эволюция которого и анализируется. При выборе интермедиатов w1, w2 или w3 основным продуктом реакции является w48, с относительной концентрацией 95–96%. Если же реализуется интермедиат w4, то преобладает продукт w6 с долей в 77%. В данных условиях более

выражено присутствие примесей: w7 – 15%, w17 – 4%, w11 – 2%. В случае интермедиата w5 преобладающим продуктом с относительной концентрацией в 54% является w17. Кроме того, значительная доля приходится на продукт w11 (30%). Для w12 снова наблюдается преобладание среди продуктов w6 с долей в 80% и примесями w48 – 0.4%, w17 – 19%, w11 – 0.4%. Относительные выходы продуктов реакции и константы скорости представлены в табл. 1 и 2, соответственно.

Заключение. Построенная ППЭ и рассчитанные в пределе одиночных столкновений значения констант скоростей и относительных выходов свидетельствуют о преобладании линейных продуктов и, скорее, невозможности получения одного из наиболее перспективных с точки зрения образования органических молекул продукта – пиррола. Однако, ввиду значительной энергии, аккумулированной в продуктах w7 (–62.1 ккал/моль), w11 (–58.7 ккал/моль) и w17 (–62.8 ккал/моль), содержащих по 4 атома углерода и атом азота, возможна их дальнейшая изомеризация, включающая перестройку атомов водорода и замыкание гетерогенного кольца. Таким образом, видится, что представленные доминирующие продукты не ограничивают потенциальный спектр образующихся молекул и исследование имеет продолжение.

Работа выполнена в рамках гранта № 075-15-2021-597 (“Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике”).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. L. Miller, H. C. Urey, *Science* **130**(3370), 245 (1959). DOI: 10.1126/science.130.3370.245.
- [2] A. Lazcano, J. L. Bada, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **33**(3), 235 (2003). DOI: 10.1023/A:1024807125069.
- [3] A. P. Johnson, H. J. Cleaves, A. Lazcano, J. L. Bada, *Science* **322**(5900), 404 (2008). DOI: 10.1126/science.1161527.
- [4] M. Li, Z. Wang, R. Xu, et al., *Aerosp. Sci. Technol.* **117**, 106952 (2021). DOI: 10.1016/J.AST.2021.106952.
- [5] L. J. Allamandola, A. G. Tielens, J. Barker, *The Astrophysical Journal* **290**, L25 (1985). DOI: 10.1086/18443.
- [6] R. K. Khanna, *Icarus* **177**(1), 116 (2005). DOI: 10.1016/j.icarus.2005.02.014.
- [7] N. Balucani, L. O. Asvany, C. L. Huang, et al., *The Astrophysical Journal* **545**(2), 892 (2000). DOI: 10.1086/317848.
- [8] X. Gu, R. I. Kaiser, A. M. Mebel, et al., *The Astrophysical Journal* **701**(2), 1797 (2009). DOI: 10.1088/0004-637X/701/2/1797.

- [9] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(44), 6615 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
- [10] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **128**(8), 084106 (2008). DOI: 10.1063/1.2834918.
- [11] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **90**(2), 1007 (1989). DOI: 10.1063/1.456153.
- [12] T. B. Adler, G. Knizia, H. J. Werner, *The Journal of Chemical Physics* **127**(22), 1 (2007). DOI: 10.1063/1.2817618.
- [13] G. Knizia, T. B. Adler, H. J. Werner, *The Journal of Chemical Physics* **130**(5), 1 (2009). DOI: 10.1063/1.3054300.
- [14] H. Wiesemeyer, R. Güsten, K. M. Menten, et al., *Astron. Astrophys.* **612**, A37 (2018). DOI: 10.1051/0004-6361/201731810.
- [15] D. Xu, D. Li, *The Astrophysical Journal* **833**(1), 90 (2016). DOI: 10.3847/1538-4357/833/1/90.

Поступила в редакцию 23 сентября 2022 г.

После доработки 18 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.