

УДК 544.01; 544.431

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТОНА В 1-ПРОПЕН-2-ОЛ В КОСМИЧЕСКИХ ЛЬДАХ

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

Представлены результаты квантово-механического исследования одношагового превращения ацетона в 1-пропен-2-ол в твердой фазе в условиях глубокого космоса. В исследовании было явно учтено участие вспомогательных молекул воды в изомеризации, что имитировало условия твердой фазы в рамках подхода SCRF//PCM. Это привело к уменьшению высоты барьера в 65.6 ккал/моль, соответствующего газофазному переходу, приблизительно в два раза. Показано, что при участии трех вспомогательных молекул воды в переходном состоянии его энергия имеет минимальное значение.

Ключевые слова: поверхностная криогенная реакция, межзвездная среда, молекулярное облако, лед, твердая фаза, газовая фаза, сложная органическая молекула, СОМ, ацетон, 1-пропен-2-ол, переходное состояние.

Введение. Газофазные реакции, протекающие в межзвездной среде, хотя и приводят к формированию сложных органических молекул (СОМ), но не могут обеспечить темпов их образования на временных шкалах жизни молекулярных облаков из-за очень низких плотностей газа [1]. Химические реакции в твердой фазе, инициированные ионизирующим излучением на поверхности холодных межзвездных пылинок, представляются более эффективным способом образования СОМ, и, кроме того, ледяные оболочки пылинок служат щитом для вновь образованных молекул [2]. Рост температуры из-за гравитационного сжатия молекулярных облаков сопровождается сублимацией образованных СОМ в газовую фазу, где они обнаруживают себя излучением в радиочастотном

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, 443086 Россия, Самарская область, Самара, Московское шоссе, 34Б; e-mail: nikolayev_tolya57@inbox.ru.

² Самарский филиал ФИАН, 443110 Россия, Самарская область, Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

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

спектре [1]. Ввиду того, что из молекулярных облаков в итоге образуются звездные системы, предполагается, что некоторые химические соединения, образующиеся в этих средах, будут доставлены на поверхность планет, где они потенциально могут сыграть ключевую роль в возникновении жизни [3].

Ацетон (CH_3COCH_3), первая молекула с десятью атомами, наблюдаемая в межзвездной среде, сначала был обнаружен в горячем молекулярном ядре Sgr B2 [4, 5], а затем в области звездообразования – туманности Ориона KL. Он был найден и в веществе кометы 67P/Чурюмова–Герасименко с помощью хроматомасс-спектрометра COSAC. Наконец, данная молекула была детектирована в протозвездной системе IRAS 16293-2422 при помощи телескопа ALMA [6, 7]. Во льдах молекулярных облаков космическим излучением инициируются многообразные химические превращения, в том числе процессы изомеризации СОМ. Учитывая ее роль в межзвездных условиях, 1-пропен-2-ол также может присутствовать в глубоком космосе [8]. В свою очередь, алкены являются важными реакционно способными интермедиатами как в органическом синтезе, так и в биологически значимых реакциях [9]. Целью работы является раскрытие механизмов химического превращения ацетона в 1-пропен-2-ол в условиях твердой фазы. Задача исследования состояла в сравнении того, насколько условия твердой фазы энергетически более выгодные по сравнению с газовой фазой. Поэтому в настоящей работе определены величины энергетических барьеров в процессе изомеризации ацетона в 1-пропен-2-ол в зависимости от числа молекул воды в кластере $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ на основе квантово-механических расчетных методов.

Методика. Оптимизация геометрий всех соединений, связанных с поиском переходного состояния между ацетоном и 1-пропен-2-олом в твердой фазе, была проведена на уровне теории функционала плотности (DFT) гибридным методом с поправкой на дальние взаимодействия $\omega\text{B97X-D}$ [10, 11] с применением поляризационного валентно-расщепленного базисного набора 6-311G(d, p) [12] в программе Gaussian09 [13]. Условия твердой фазы были смоделированы путем применения подхода SCRF//PCM [14, 15]. Метод SCRF – самосогласованное реакционное поле – учитывает влияние поляризуемого растворителя и использует в данном случае модель PCM – модель поляризуемого континуума с главным параметром в виде диэлектрической проницаемости среды, в качестве растворителя выступает вода. Такой способ уже использовался ранее при исследовании перехода ацетона в изопропиловый спирт путем двух последовательных присоединений молекулярного водорода [7]. Для сравнения с энергиями, полученными на уровне DFT, были произведены расчеты в Molpro 2015 [16] методом явно коррелиро-

ванных связанных кластеров CCSD(T)-F12 [17] с однократными и двукратными электронными возбуждениями, рассчитанными вариационным методом, и трехкратными – с помощью теории возмущений. Для данного метода использовался корреляционно-согласованный валентно-трехэкспонентный базис Даннинга *cc-pVTZ-F12*, включающий поляризационные функции [18]. Между двумя уровнями теории было получено приемлемое согласие в пределах 1–2 ккал/моль для первых трех схем реакции ((a)–(в)) на рис. 1, из-за чего было решено в дальнейшем производить расчеты только с использованием DFT.

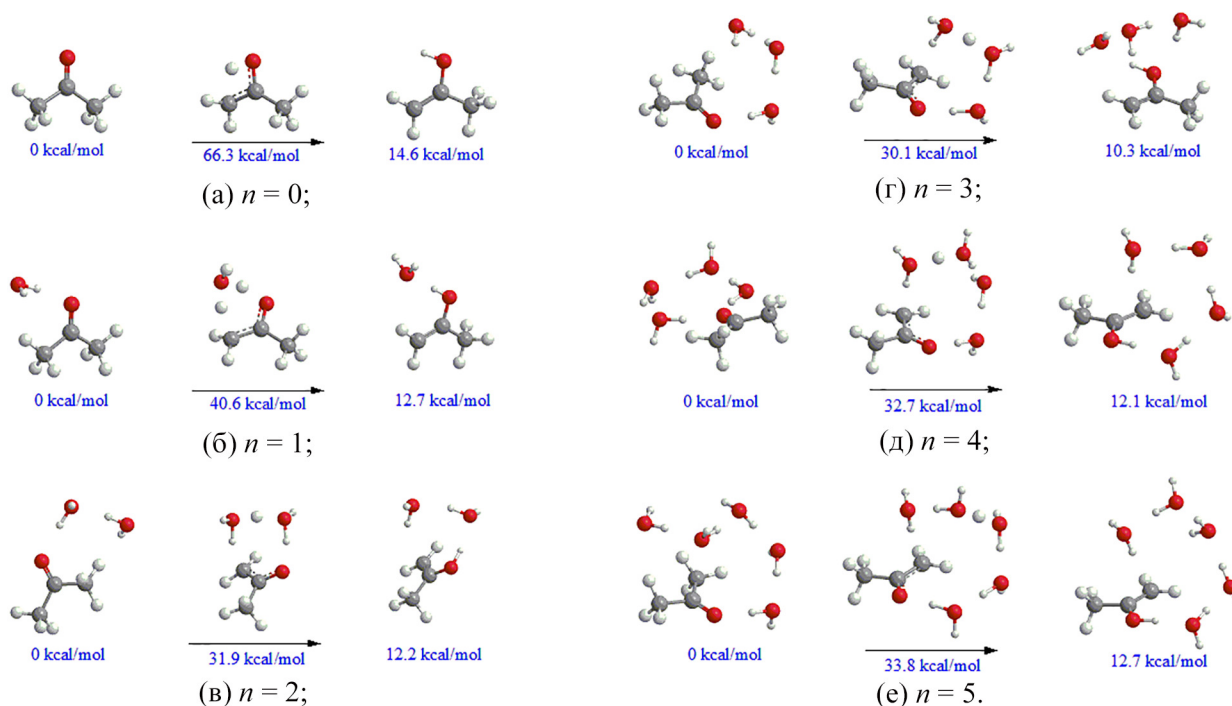


Рис. 1: Схемы ((a)–(e)) одношагового химического превращения ацетона в 1-пропен-2-ол в твердой фазе для $n = 0 \div 5$.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены схемы одношагового химического превращения ацетона в 1-пропен-2-ол, где энергии молекул рассчитаны относительно энергии кластера $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 \div 5$), принятой за 0 ккал/моль. Все оптимизированные структуры получены при комбинировании методов DFT и SCRF.

Для того чтобы проверить, насколько изменилось значение энергетического барьера при переходе от одной молекулы к другой, были сделаны независимые расчеты в газовой и твердой фазе. Отличие этих расчетов заключалось в том, что, во-первых, в газовой фазе не использовался подход SCRF и, во-вторых, при оптимизации переходного

го состояния в твердой фазе в структуру этого состояния явно “внедрялись” молекулы H_2O , что действительно повлияло на величину энергетического барьера по сравнению с тем, как если бы использовался подход SCRF без молекул растворителя в переходном состоянии. Данные для сравнения, а также значения энергетических барьеров для обратного перехода 1-пропен-2-ола в ацетон приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Значения энергий в ккал/моль переходного состояния для изомеризации ацетона в 1-пропен-2-ол (левые столбцы) и обратной изомеризации (правые столбцы) для различных подходов

Подход Наличие вспомогательных молекул воды	Оптимизация $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$		Одноточечный расчет $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$ SCRF=(PCM, solvent=water) ¹		Оптимизация $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$ SCRF=(PCM, solvent=water) ²		Одноточечный расчет CCSD(T)- F12/cc-pVTZ-F12 ³	
0	65.6 ⁴	51.6 ⁴	66.7	51.9	66.3	51.8	66.3	53.5
1	38.6	25.1	40.5	26.7	40.6	27.9	40.6	29.2
2	30.4	19.8	31.0	19.3	31.9	19.7	34.1	25.6
3	31.7	21.4	29.8	18.6	30.1	19.8		–
4	39.7	25.1	35.4	22.5	32.7	20.6		–
5		–		–	33.8	21.1		–

^{1,2} Расчеты производились со структурами, полученными методом $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$;

³ Расчеты производились со структурами, полученными методом $\omega B97X-D/6-311G(d,p)$ SCRF=(PCM, solvent=water);

⁴ Газофазная реакция.

Анализ полученных значений позволяет сделать следующий вывод: подход SCRF без вспомогательных молекул воды не влияет на величину энергетического барьера, тогда как явное добавление молекул воды в структуру переходного состояния уменьшает его относительную энергию примерно в два раза по сравнению с барьером со значением 65.6 ккал/моль, связанным с газофазным превращением.

Максимальный эффект от внедрения наблюдается при участии трех молекул воды в переходном состоянии. Как показывает рис. 1, атомы углерода и кислорода в компоненте $OSCH_2$ молекулы ацетона и атомы кислорода молекул H_2O , участвующие в переходном состоянии, визуальнo формируют “цикл”. Это более отчетливо выражено в переходных состояниях с тремя, четырьмя и пятью молекулами воды на схемах ((г)–(е)) рис. 1. Переходное состояние с пятью молекулами воды удалось получить только

при оптимизации с SCRF подходом. Дальнейшее добавление молекул H_2O в переходное состояние разрушало вышеупомянутый цикл.

Заключение. С помощью высокоуровневых методов квантовой химии был исследован механизм изомеризации ацетона в 1-пропен-2-ол. Найдено несколько переходных состояний с непосредственным участием в этом переходе от одной до пяти молекул воды, которые моделируют условия реакции в твердой фазе. Показано, что при добавлении молекул воды в переходное состояние энергетический барьер уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с барьером, связанным с газофазным превращением, делая изомеризацию ацетона в 1-пропен-2-ол гораздо более вероятной в условиях космических льдов. Энергия, необходимая для активации процесса, может быть сообщена системе космическим излучением.

Работа в СФ ФИАН выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 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] C. Zhu, H. Wang, I. Medvedkov, et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 6875 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcllett.2c01628.
- [2] S. A. Sandford, M. Nuevo, P. P. Bera, T. J. Lee, *Chemical Reviews* **120**(11), 4616 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00560.
- [3] V. Barone, C. Puzzarini, *EPJ Web of Conferences* **246**(2), 00021 (2020). DOI: 10.1051/epjconf/202024600021.
- [4] F. Combes, M. Gerin, A. Wootten, et al., *Astronomy and Astrophysics* **180**, L13 (1987).
- [5] L. E. Snyder, F. J. Lovas, D. M. Mehringer, et al., *Astrophysical Journal* **578**(1), 245 (2002). DOI: 10.1086/342273.
- [6] J. M. Lykke, A. Coutens, J. K. Jørgensen, et al., *Astronomy & Astrophysics* **597** A53 (2017). DOI: 10.1051/0004-6361/201629180.
- [7] S. K. Mondal, P. Gorai, M. Sil, et al., *Astrophysical Journal* **922**(2), 194 (2021). DOI: 10.3847/1538-4357/ac1f31.
- [8] A. Karton, D. Talbi, *Chemical Physics* **436**, 22 (2014). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.03.010.
- [9] A. Mardyukov, F. Keul, P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie* **133**(28), 15441 (2021). DOI: 10.1002/anie.202104436.

- [10] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(44), 6615 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
- [11] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Journal of Chemical Physics* **128**(8), 084106 (2008). DOI: 10.1063/1.2834918.
- [12] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics* **72**(1), 650 (1980). DOI: 10.1063/1.438955.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., *Gaussian 09* (Revision A.1). (Gaussian, Inc., Wallingford (CT), 2009). URL: <https://gaussian.com>.
- [14] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chemical Physics Letters* **255**(4-6), 327 (1996). DOI: 10.1016/0009-2614(96)00349-1.
- [15] J. Tomasi, M. Persico, *Chemical Reviews* **94**(7), 2027 (1994). DOI: 10.1021/cr00031a013.
- [16] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, et al., *WIREs Computational Molecular Science* **2**(2), 242 (2012). DOI: 10.1002/wcms.82.
- [17] G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *Journal of Chemical Physics* **130**(5), 054104 (2009). DOI: 10.1063/1.3054300.
- [18] T. H. Dunning, *Journal of Chemical Physics* **90**(2), 1007 (1989). DOI: 10.1063/1.456153.

Поступила в редакцию 5 октября 2022 г.

После доработки 29 ноября 2022 г.

Принята к публикации 30 ноября 2022 г.