

УДК 544.431

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТОНИТРИЛА С МЕТИНОВЫМ РАДИКАЛОМ

Л. И. Крикунова^{1,2}, А. А. Кузнецова^{1,2}, Д. П. Порфирьев^{1,2}, В. Н. Азязов²,
А. М. Мебель³

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443086 Самара, lubov_markova@inbox.ru

²Самарский филиал Физического института им. акад. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Самара

³Международный университет Флориды, Майами, Флорида 33199, США

Представлены результаты теоретического исследования реакции метинового радикала (CH) с ацетонитрилом (CH₃CN) — потенциально важного шага на пути к образованию гетероциклических азотсодержащих молекул в межзвездной среде и в атмосферах планет. Построен профиль поверхности потенциальной энергии, описывающий механизм образования как линейных, так и циклических продуктов. Геометрии, частоты колебаний и значения относительной энергии найденных структур определены с использованием явно коррелированного метода связанных кластеров и теории функционала плотности CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12// ω B97xd/cc-pVTZ. В рамках теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса рассчитаны константы скорости и коэффициенты ветвления продуктов реакции в условиях глубокого космоса, соответствующих пределу нулевого давления при различных энергиях столкновения. Обнаружено, что относительные выходы продуктов реакции зависят от начального аддукта реакции.

Ключевые слова: ацетонитрил, метиновый радикал, нитрилы, квантовая химия, теория функционала плотности, метод связанных кластеров, поверхность потенциальной энергии.

DOI 10.15372/FGV2024.9447

EDN DRJGTT

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время образование и эволюция сложных органических молекул в космическом пространстве и в атмосферах планет представляют собой одну из актуальных проблем астрохимии. С. Миллер и Г. Юри в 1959 г. провели эксперимент по получению пяти аминокислот из основных химических элементов (углерода, азота, кислорода, водорода) [1]. В 2008 г. эксперимент был повторен с использованием более современного оборудования, в результате чего получены аминокислоты, являющиеся строительными блоками белков, в том числе глицин и аланин [2, 3]. Основные элементы H, C, N и O заполняют межзвездное пространство, а современные спектроскопические наблюдения подтверждают наличие не только простых атомов, но и сложных органических соединений. Соединения R—C \equiv N, такие как синильная кислота, цианоацетилен, пропионитрил, ацетонитрил, были обнаружены внутри и за пределами Солнечной системы

с помощью современных спектроскопических методов [4, 5]. Молекулы нитрилов могут образовываться из ненасыщенных углеводородных соединений в результате их реакции с цианорадикалом C \equiv N [6]. Внедрение гетероатомов приводит к активации связей углерод — углерод и углерод — водород, делая такие молекулы более реакционноспособными. Взаимодействие простых нитрилов с метиновым радикалом CH, распространенным в космосе, приводит к образованию линейных и циклических азотсодержащих соединений. Раскрытие механизмов образования циклических азотсодержащих соединений является ключевым шагом в изучении химической эволюции на пути к астробиологически значимым молекулам.

В атмосфере Титана обнаружены толины (C_xH_yN_z) [7], которые могут образовываться из простых небольших молекул в результате фотохимических и химических реакций, вызванных поглощением солнечного света. Ацетонитрил (CH₃CN) идентифицирован как в молекулярных облаках Ориона и Тельца, так и в атмосфере Титана, что делает его многообещающим предшественником более сложных молекул.

кул. В настоящей работе предложен механизм реакции ацетонитрила с метиновым радикалом и построен соответствующий профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Результаты расчетов электронной структуры использованы для определения продуктов реакции и их относительных выходов в низкотемпературных условиях молекулярных облаков и планетарных атмосфер, таких как атмосфера Титана. Теоретические методы, использованные в работе, позволяют обеспечить химическую точность расчета относительной энергии и, таким образом, надежно прогнозировать степень разветвления продуктов.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для определения геометрии реагентов, интермедиатов, переходных состояний и продуктов реакции использован гибридный функционал плотности ω B97xd [8, 9] с базисным набором *cc-pVTZ* [10]. На том же уровне теории ω B97XD/*cc-pVTZ* рассчитана колебательная частота для каждой стационарной структуры. Частоты использовались при оценке поправок, обусловленных энергией нулевых колебаний (ZPE), и расчете констант скорости. Для получения относительной энергии различных структур на ППЭ используется метод явно коррелированных кластеров с одиночными и двойными возбуждениями CCSD(T)-F12 [11, 12] в сочетании с корреляционно согласованным базисом Даннинга *cc-pVTZ-f12*. Значения относительной энергии на диаграмме потенциальной энергии имеют точность в пределах < 1 ккал/моль [13]. Для расчетов *ab initio* использовались программы Gaussian 09 [14] и MOLPRO 2010 [15].

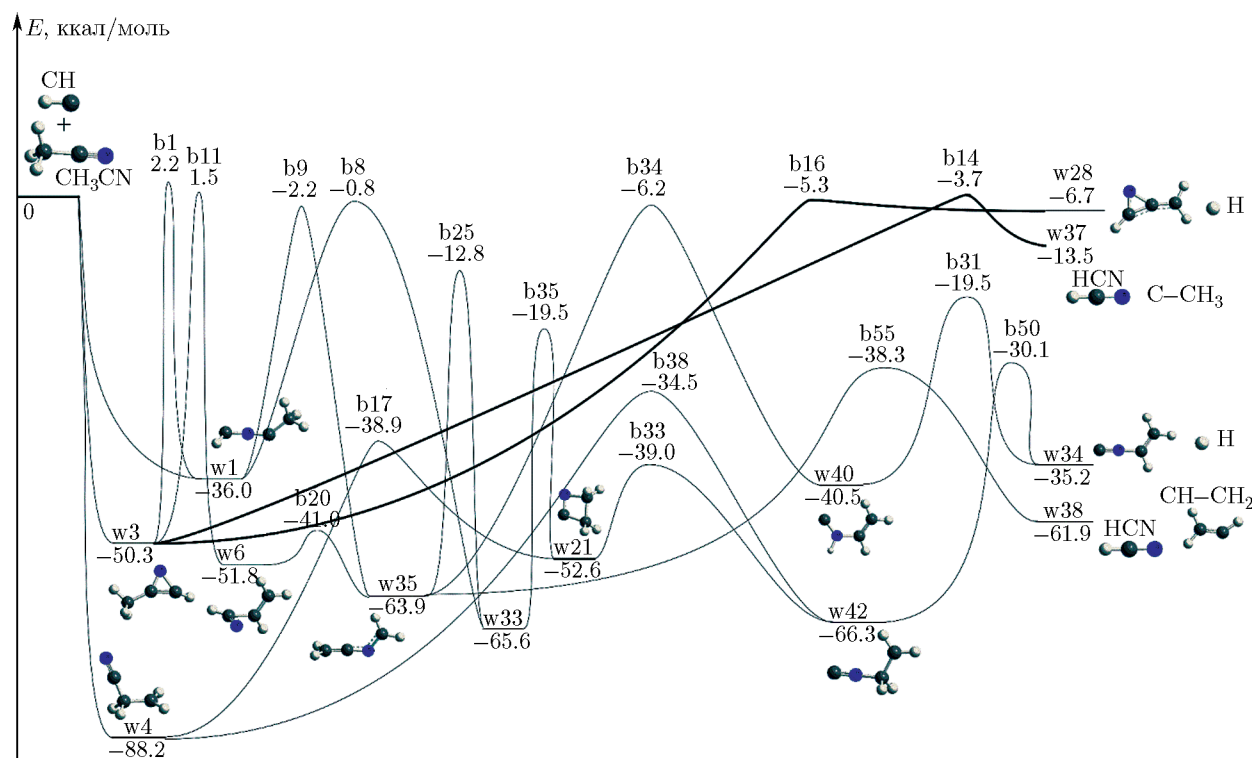
Для оценки энергезависимых констант скорости на всех стадиях мономолекулярной реакции, протекающих на ППЭ, применен подход Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (RRKM), использующий энергетические и молекулярные параметры из расчетов электронной структуры [16, 17]. Константы скорости оценивались как функции внутренней энергии каждого промежуточного или переходного состояния в гармоническом приближении с использованием ω B97xd/*cc-pVTZ* в программном пакете Unimol [18–20]. Unimol используется для расчета констант скорости, зависящих от энергии в рамках теории RRKM, для многоканальных мономолекулярных реакций с боль-

шим количеством промежуточных состояний в условиях одиночных столкновений и для решения системы кинетических уравнений первого порядка. Предполагается, что внутренняя энергия равна сумме энергии столкновения и энергии химической активации, т. е. отрицательна относительно энергии реагентов. Только один энергетический уровень рассматривается повсюду как предел нулевого давления, соответствующий условиям скрещенных молекулярных пучков. Затем константы скорости RRKM используются для расчета коэффициентов ветвления продукта путем решения кинетических уравнений первого порядка в рамках стационарного приближения.

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}$

Начальные аддукты реакции $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}$ образуются безбарьерно. В результате присоединения метинового радикала к атому азота молекулы ацетонитрила образуется первичный интермедиат *w1* с энергией -36.0 ккал/моль. Внедрение метинового радикала в тройную связь $\text{C}\equiv\text{N}$ молекулы ведет к замыканию в трехчленный гетероцикл с образованием первичного интермедиата *w3* с энергией -50.3 ккал/моль. Присоединение к атому углерода ведет к перераспределению атомов водорода и образованию первичного интермедиата *w4* с самой низкой энергией на ППЭ, равной -88.2 ккал/моль. Интермедиаты *w1* и *w3* соединены барьером *b1* с энергией относительно реагентов 2.2 ккал/моль.

Для интермедиата *w1* возможны два пути развития реакции с преодолением барьеров *b8* (-0.8 ккал/моль) и *b9* (-2.2 ккал/моль). Переход атома водорода группы CH_3 к группе CN интермедиата *w1* через барьер *b8* ведет к образованию интермедиата *w33* (-65.6 ккал/моль). Одна из наиболее интересных цепочек превращений: *w33* \rightarrow *b35* (-19.5 ккал/моль) \rightarrow *w21* (-52.6 ккал/моль) \rightarrow *b33* (-39.0 ккал/моль) \rightarrow *w42* (-66.3 ккал/моль) \rightarrow *b50* (-35.6 ккал/моль) ведет к получению структуры *w34* с суммарной энергией -35.2 ккал/моль через отрыв атома водорода от интермедиата *w42*. Альтернативный путь для *w1* лежит через барьер *b9* (-2.2 ккал/моль). Происходит перескок водорода группы CH_3 на свободный атом углерода с образованием *w35* (-63.9 ккал/моль). Перескок атома водорода группы CH_2 на свободный атом



Поверхность потенциальной энергии ацетонитрила с метиновым радикалом $\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}$

углерода в интермедиате w33 через барьер b25 (–12.8 ккал/моль) ведет к получению w35.

Интермедиат w35 в один шаг может превратиться в молекулу синильной кислоты с сопутствующим радикалом $\text{CH}-\text{CH}_2$. На этом шаге происходит разрыв тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ с преодолением барьера b55 с энергией –38.3 ккал/моль. Суммарная энергия молекулы синильной кислоты HCN с радикалом $\text{CH}-\text{CH}_2$ составляет –61.9 ккал/моль. Другой путь для w35 лежит через b34 с энергией –6.2 ккал/моль к интермедиату w40 (–40.5 ккал/моль), откуда через барьер b31 с энергией –19.5 ккал/моль с отрывом атома водорода возможно получение продукта w34 (–32.9 ккал/моль).

Для интермедиата w3 открывается больше энергетически выгодных возможностей. Так, в один шаг через барьер b14 (–3.7 ккал/моль) происходит отрыв радикала $\text{C}-\text{CH}_3$ и образуется молекула синильной кислоты с суммарной энергией –13.5 ккал/моль для w37. Также в один шаг происходит отрыв водорода через барьер b16 (–5.3 ккал/моль) с получением продукта w28 (–6.7 ккал/моль). Наиболее длинная цепочка превращений для w3 связана с разрывом

цикла CCN и получением интермедиата w6 с энергией –51.8 ккал/моль через барьер b11 (–1.5 ккал/моль). Далее через переходный комплекс b20 (–41.0 ккал/моль) продукт w6 соединен с интермедиатом w35, возможности для которого рассмотрены выше. Другие пути для w6 не представляют интереса при условиях, в которых рассматривается реакция.

Для интермедиата w4 открываются два пути. Через переходный комплекс b17 с энергией –38.9 ккал/моль замыкается цикл с образованием w21 (–52.6 ккал/моль), и через барьер b38 (–34.5 ккал/моль) образуется w42 с энергией –66.3 ккал/моль. Возможности для w21 и w42 рассмотрены выше. ППЭ, включающая все найденные пути, представлена на рисунке.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ВЫХОДЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

В качестве стартовых структур выбирались по отдельности интермедиаты w1, w3, w4, что определяется условиями поставленной задачи: при однократных столкновениях, типичных для астрохимии, безбарьерная рекомбинация метинового радикала с молекулой ацетонитрила приводит к конкретному аддукту, эво-

Таблица 1

Относительные выходы продуктов реакции

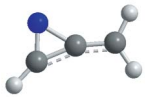

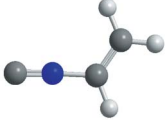

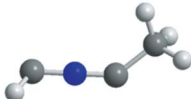
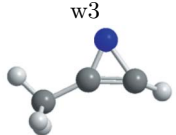
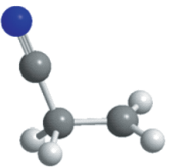
Аддукты	Продукты			
	w28	w37	w34	w38
				
w1 	0.5 %	6.5 %	1.5 %	91.5 %
w3 	23.6 %	76.0 %	<0.1 %	0.3 %
w4 	<0.1 %	99.9 %	<0.1 %	<0.1 %

Таблица 2

Константы скорости наиболее выгодных шагов реакции

Шаг реакции	$k, \text{с}^{-1}$	Шаг реакции	$k, \text{с}^{-1}$	Шаг реакции	$k, \text{с}^{-1}$
w1 → w3	$3.72 \cdot 10^5$	w4 → w21	$1.29 \cdot 10^8$	w4 → w42	$5.44 \cdot 10^8$
w3 → w1	$1.01 \cdot 10^5$	w21 → w4	$3.13 \cdot 10^{12}$	w42 → w4	$3.02 \cdot 10^{10}$
w3 → w6	$3.11 \cdot 10^5$	w21 → w33	$8.01 \cdot 10^9$	w3 → w28	$3.62 \cdot 10^7$
w6 → w3	$1.66 \cdot 10^5$	w33 → w21	$2.41 \cdot 10^7$	w3 → w37	$1.17 \cdot 10^8$
w1 → w35	$1.64 \cdot 10^7$	w33 → w35	$1.49 \cdot 10^7$	w35 → w38	$1.53 \cdot 10^{12}$
w35 → w1	$2.52 \cdot 10^5$	w35 → w33	$4.47 \cdot 10^7$	w40 → w34	$2.02 \cdot 10^{11}$
w1 → w33	$1.98 \cdot 10^6$	w21 → w42	$4.57 \cdot 10^{12}$	w42 → w34	$1.13 \cdot 10^{10}$
w33 → w1	$1.01 \cdot 10^4$	w42 → w21	$1.05 \cdot 10^{10}$	w35 → w38	$1.53 \cdot 10^{12}$
w6 → w35	$6.92 \cdot 10^{11}$	w35 → w40	$5.65 \cdot 10^6$	w40 → w34	$2.02 \cdot 10^{11}$
w35 → w6	$7.36 \cdot 10^{10}$	w40 → w35	$4.95 \cdot 10^8$	w42 → w34	$1.13 \cdot 10^{10}$

люция которого и анализируется. Относительные выходы продуктов реакции представлены в табл. 1. Константы скорости наиболее выгодных реакций приведены в табл. 2.

При выборе интермедиата w1 основным продуктом реакции является w38 с относитель-

ной концентрацией 91.5 %. Если же реализуется интермедиат w3, то преобладает продукт w37 с долей 76 %. Для интермедиата w4 максимум концентрации приходится на w37. Во всех случаях получена молекула синильной кислоты HCN — ключевая молекула в астрохимии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная ППЭ и рассчитанные в пределе одиночных столкновений константы скоростей и относительные выходы продуктов свидетельствуют о преобладании линейного продукта — молекулы синильной кислоты, которая представляет интерес при изучении химических реакций в холодном космосе. Нельзя также исключать из рассмотрения сопутствующие радикалы, единичные столкновения с которыми также представляют интерес для астрохимии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Самарском национальном исследовательском университете в рамках государственного задания вузам и научным организациям (проект FSSS-2023-0009).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller S. L., Urey H. C., Oró J. Origin of organic compounds on the primitive earth and in meteorites // *J. Mol. Evol.* — 1976. — V. 9. — P. 59–72. — DOI: 10.1007/BF01796123.
2. Lazcano A., Bada J. L. The 1953 Stanley L. Miller experiment: fifty years of prebiotic organic chemistry // *Origins Life Evol. Biosphere.* — 2003. — V. 33. — P. 235–242. — DOI: 10.1023/A:1024807125069.
3. Johnson A. P., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L. The Miller volcanic spark discharge experiment // *Science.* — 2008. — V. 322, N 5900. — P. 404. — DOI: 10.1126/science.1161527.
4. Leger A., Puget J. L. Identification of the unidentified IR emission features of interstellar dust // *Astron. Astrophys.* — V. 137, N 1. — P. L5–L8.
5. Wiesemeyer H., Güsten R., Menten K. M., Durán C. A., Csengeri T., Jacob A. M., Simon R., Stutzki J., Wyrowski F. Unveiling the chemistry of interstellar CH: Spectroscopy of the 2 THz $N=2 \leftarrow 1$ ground state line // *Astron. Astrophys.* — 2018. — V. 612. — A37. — DOI: 10.1051/0004-6361/201731810.
6. Khanna R. K. Condensed species in Titan's atmosphere: Identification of crystalline propionitrile (C_2H_5CN , $CH_3CH_2C\equiv N$) based on laboratory infrared data // *Icarus.* — 2005. — V. 177, N 1. — P. 116–121. — DOI: 10.1016/j.icarus.2005.02.014.
7. Balucani N., Asvany O., Huang L. C. L., Lee Y. T., Kaiser R. I., Osamura Y., Bettinger H. F. Formation of nitriles in the interstellar medium via reactions of cyano radicals, $CN(X^2\Sigma^+)$, with unsaturated hydrocarbons // *Astrophys. J.* — 2000. — V. 545, N 2. — 892. — DOI: 10.1086/317848.
8. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — V. 10, N 44. — P. 6615–6620. — DOI: 10.1039/B810189B.
9. Chai J.-D., Head-Gordon M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals // *J. Chem. Phys.* — 2008. — V. 128, N 8. — 084106. — DOI: 10.1063/1.2834918.
10. Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1989. — V. 90, N 2. — P. 1007–1023. — DOI: 10.1063/1.456153.
11. Adler T. B., Knizia G., Werner H. J. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation // *J. Chem. Phys.* — 2007. — V. 127, N 22. — 221106. — DOI: 10.1063/1.2817618.
12. Knizia G., Adler T. B., Werner H. J. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks // *J. Chem. Phys.* — 2009. — V. 130, N 5. — 054104. — DOI: 10.1063/1.3054300.
13. Zhang J., Valeev E. F. Prediction of reaction barriers and thermochemical properties with explicitly correlated coupled-cluster methods: A basis set assessment // *J. Chem. Theory Comput.* — 2012. — V. 8, N 9. — P. 3175–3186. — DOI: 10.1021/ct3005547.
14. Hiscocks J., Frisch M. J. Gaussian 09: IOps Reference [Электронный ресурс]. — URL: <https://gaussian.com> (дата обращения: 17.10.2022).
15. Werner H. J., Knowles P. J. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.molpro.net/info/release/doc/manual/index.html> (дата обращения: 17.10.2022).
16. Hofacker G. L., Eyring H., Lin S. H., Lin S. M. Basic Chemical Kinetics. — New York: John Wiley & Sons, 1981.
17. Marcus R. A. Unimolecular reactions, rates and quantum state distribution of products // *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A.* — 1990. — V. 332, N 1625. — P. 283–296. — DOI: 10.1098/rsta.1990.0115.
18. Gu X., Kaiser R. I., Mebel A. M., Kislov V. V., Klippenstein S. J., Harding L. B., Liang M. C., Yung Y. L. A crossed molecular beams study on the formation of the exotic cyanoethynyl radical in titan's atmosphere // *Astrophys. J.* — 2009. — V. 701, N 2. — 1797. — DOI: 10.1088/0004-637X/701/2/1797.

19. Gu X., Kim Y. S., Kaiser R. I., Mebel A. M., Liang M. C., Yung Y. L. Chemical dynamics of triacetylene formation and implications to the synthesis of polyynes in Titan's atmosphere // Proc. Nat. Acad. Sci. — 2009. — V. 106, N 38. — P. 16078–16083. — DOI: 10.1073/pnas.0900525106.
20. He C., Zhao L., Thomas A. M., Morozov A. N., Mebel A. M., Kaiser R. I. Elucidating the chemical dynamics of the elementary reactions of the 1-propynyl radical (CH_3CC ; X^2A_1) with methylacetylene (H_3CCCH ; X^1A_1) and allene (H_2CCCH_2 ; X^1A_1) // J. Phys. Chem. A. — 2019. — V. 123, N 26. — P. 5446–5462. — DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03746.

Поступила в редакцию 29.01.2024.

Принята к публикации 07.02.2024.
