

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ РЕАКЦИЙ МЕТИНОВОГО РАДИКАЛА С МОЛЕКУЛАМИ НИТРИЛОВ

Л.И. Крикунова<sup>1,2</sup>, Д.П. Порфириев<sup>1,2</sup>, В.Н. Азязов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Самарский университет им. С.П. Королева, e-mail: lubov\_markova@inbox.ru

<sup>2</sup>Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

*Ключевые слова:* метиновых радикал, теория функционала плотности, поверхность потенциальной энергии.

В работе представлены поверхности потенциальной энергии для реакций синильной кислоты, цианоацетилена, ацетонитрила и пропаннитрила с метиновым радикалом. В результате взаимодействия реагентов получены линейные и циклические интермедиаты. Для всех структур найдены оптимальные геометрии, частоты колебаний и значения потенциальных энергий на уровне теории функционала плотности с использованием гибридного метода теории функционала плотности  $\omega$ B97xd/cc-pvtz. В рамках теории PPKM рассчитаны относительные выходы и константы скорости реакции.

Метиновый радикал является одной из первых молекул, обнаруженных в межзвездной среде (1938г.) в ультрафиолетовом диапазоне. Наличие высокореактивного метинового радикала в космосе дает возможность рассматривать реакции с образованием сложных органических соединений, которые в ряде случаев ведут к получению азотистых оснований – строительных блоков в цепочках ДНК [1]. В результате исследования химических реакций в системе  $\text{NC}_3\text{H}_4$  в условиях холодного космоса при энергии столкновения молекул, не превышающей 5,0 ккал/моль построена поверхность потенциальной энергии (ППЭ), включающая наиболее энергетически выгодные пути [2,3,4].

Оптимизированы геометрии реагентов, интермедиатов, переходных состояний, и продуктов реакции, а также найдены колебательные частоты с использованием гибридного метода теории функционала плотности  $\omega$ B97xd/cc-pVTZ [5,6,7]. Расчет кинетических констант и коэффициентов ветвления продуктов произведен в рамках теории Райса-Рампергера-Касселя-Маркуса (PPKM) в пределе нулевого давления [8]. Данные, полученные в пределе одиночных столкновений, свидетельствуют о преобладании линейных продуктов и, в частности, наибольший выход в реакции имеет молекула синильной кислоты. Нельзя исключать так же из рассмотрения сопутствующие радикалы, единичные столкновения с которыми также представляют интерес для астрохимии.

Научно-исследовательская работа в Самарском университете выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гранта 075-15-2021-597 «Происхождение и эволюция органических молекул в нашей Галактике».

### Список литературы

1. S.L. Miller, H.C. Urey, Science journal. 1959, 130, 245.
2. J.-C. Loison, A. Bergeat, Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 655.
3. A.A. Nikolayev, V.N. Azyazov, R.I. Kaiser, A.M. Mebel, J. Phys. Chem. A. 2021, 125, 9536.
4. C. He, K. Fujioka, A.A. Nikolayev, L. Zhao, S. Doddipatla, V.N. Azyazov, A.M. Mebel, R. Sun, R.I. Kaiser, Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 578.
5. Chai J.-D. and Head-Gordon M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections / J.-D. Chai and M. Head-Gordon // Physics Chemical Journal. – 2008. – 10. – P.6615–6620.
6. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals / J.-D. Chai and M. Head-Gordon // Physics Chemical Journal. – 2008. 128 – 084106.

7. H. Eyring, S.H. Lin, S.M. Lin, Basic Chemical Kinetics, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1980.
8. R.A. Marcus, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences. 1990, 332, 283.

### **Сведения об авторах**

Крикунова Любовь Ивановна высококвалифицированный младший научный сотрудник ЦЛА СФ ФИАН, ассистент кафедры физики Самарского университета

Порфириев Денис Петрович, кандидат физико-математических наук высококвалифицированный научный сотрудник теоретического сектора СФ ФИАН, доцент кафедры физики Самарского университета

Азязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, доцент, директор СФ ФИАН, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

## **QUANTUM CHEMISTRY STUDY OF REACTIONS OF METHINE RADICAL WITH NITRILE MOLECULES**

L.I. Krikunova<sup>1,2</sup>, D.P. Porfirev<sup>1,2</sup>, V.N. Azyazov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Samara National Research University,

<sup>2</sup>Lebedev Physical Institute, Samara Branch,

e-mail: lubov\_markova@inbox.ru

In this work the reaction of acetonitrile with methine radical is considered. As a result of interaction linear and cyclic intermediates were obtained. For all structures optimal geometries, vibrational frequencies and potential energies were found at the level of functional theory. Energies at the density functional theory level using the hybrid  $\omega$ B97xd/cc-pvtz density functional theory method. Within the framework of the RRKM theory, the following have been calculated relative yields and reaction rate constants.