

## МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ РОСТА, ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В КОСМОСЕ

Кузнецова А.А.<sup>1,2</sup>, Порфириев Д.П.<sup>1,2</sup> Азязов В.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Самарский университет, г. Самара, [malina-jun@yandex.ru](mailto:malina-jun@yandex.ru)

<sup>2</sup>СФ ФИАН, г. Самара

*Ключевые слова:* поверхность потенциальной энергии, сложные органические молекулы, функционализация, окисление.

Одной из фундаментальных проблем астрохимии является проблема образования и эволюции сложных органических молекул (СОМ) в условиях межзвездной среды. Для ее решения требуется комплексный подход, включающий в себя сочетание экспериментальных, теоретических и наблюдательных работ.

На сегодняшний день, с помощью астрономических наблюдений открыто более 200 видов молекул, включающие в себя как молекулы с закрытой оболочкой – земного типа, так и более экзотические, такие как радикалы, ионы и углеродные ненасыщенные цепочки. Главной особенностью химии космоса в целом, конечно, являются условия низких температур, в которых протекают химические реакции. Однако, плотность вещества в различных областях межзвездной среды может меняться от сильно разреженной ( $10\text{--}10^2 \text{ см}^{-3}$ ) до, по космическим меркам, плотной ( $10^3 \text{ см}^{-3}$  и больше). По этой причине, существуют различные подходы к изучению химии космоса: газофазная химия диффузных и плотных межзвездных облаков, гетерогенная химия реакций на поверхности силикатных или углеродных частиц пыли и химия в ледяных мантиях в плотных облаках.

В данной работе представлены основные результаты теоретических квантово-химических расчетов трех реакций: 1-аценафтила и молекулярного кислорода, функционализации и образования цитозина в окружении молекул растворителя в условиях космического льда и  $\text{C}_3 + \text{C}_4\text{H}_2$  в условиях эксперимента со скрещенными пучками.

Значения относительных энергий структур поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для первой реакции были получены с химической точностью на уровне теории G3(MP2,CC)/B3LYP/6-311G(d,p). Также, были рассчитаны значения констант скоростей для основных путей реакции при различных внешних условиях в рамках теории RRKM с пакетом MESS с кинетической точностью. Наиболее энергетически выгодными оказались каналы реакции, приводящие к отрыву атома О и отрыву СО. Показано, что при высокой температуре и низком давлении доминирует канал отрыва О, а при низких температуре и давлении — канал отрыва СО. Таким образом было установлено, что данная реакция возможна в горячих внеземных средах, таких как атмосферы углеродных звезд и имеет конкурирующие пути реакции в зависимости от температуры [1].

Относительные энергии и молекулярные параметры, при исследовании ППЭ второй реакции, были рассчитаны на уровне теории G3(MP2,CC)/ωB97XD/ 6-311G(d,p) с химической точностью. Было показано, что предложенный механизм функционализации пурина и пиримидина в газовой фазе, с последующим образованием азотистых оснований РНК (урацил, цитозин, аденин и гуанин), возможен, и большая часть этапов реакции включает в себя умеренные барьеры по высоте. Так, стадия замещения OH-на-H является наименее энергетически затратной и сопровождается преодолением барьеров, варьирующихся в пределах 19 кДж/моль. При этом, наиболее низкими оказались барьеры для пурина (~4 кДж/моль), в отличии от пиримидина (10–19 кДж/моль). Реакции замещения NH<sub>2</sub>-на-H оказались более энергетически требовательными, с барьерами в диапазоне значений от 33 до 54 кДж/моль. Существенных различий в значениях энергий для замещений NH<sub>2</sub>-на-H на пиримидине и пурине обнаружено не было. Также, было обнаружено, что в газовой фазе критическим этапом реакции является сдвиг атома водорода H, следующим сразу после процесса радикального замещения OH-на-H, с барьерами равными 126–154 кДж/моль.

Однако, было показано, что эти барьеры могут быть значительно снижены при прямом добавлении 1-2 молекул растворителя воды, всего до  $\sim 30$ – $50$  кДж/моль, что делает этап миграции атома водорода Н сопоставимыми по энергетическим затратам с этапами реакции замены NH<sub>2</sub>-на-Н. Таким образом, функционализация пиримидина и пурина в азотистые основания РНК оказалась гораздо более предпочтительной в конденсированной фазе, чем в газовой фазе, из-за значительного усиления переноса атома водорода Н от гидроксильной группы OH к атому азота N микросольватацией молекулами растворителя [2].

В рамках исследования третьей реакции, относительные энергии и молекулярные параметры были рассчитаны на уровне теории CCSD(T)-F12b//ωB97XD/6-311G(d,p) и на уровне CASPT2-//ωB97XD/6-311G(d,p) для бирадикальных структур. Был предложен механизм и определены основные продукты реакции в условиях эксперимента – линейный резонансно стабилизованный радикал гептатриинилидин (C<sub>7</sub>H) + Н. Было показано, что реакция начинается с ван-дер-ваальсового комплекса с последующим образованием входного интермедиата посредством преодоления входного барьера с относительной энергией, равной 4 кДж/моль. Последующая изомеризация интермедиата ведет к безбарьерному мономолекулярному распаду до продукта с верхним порогом для энергии реакции, равной 57 кДж/моль. Таким образом было установлено, что данная реакция может протекать в условиях горения во внеземных средах, таких, как околозвездная оболочка углеродной звезды IRC +10216, где данный продукт и был обнаружен в ходе наблюдений [3].

### Список литературы

1. Кузнецова А.А. и др. Исследование реакции 1-аценафтила и молекулярного кислорода // Физика горения и взрыва. – 2024. – Т. 60. – №. 4. – С. 12-18.
2. Nikolayev A. A. et al. Functionalization of pyrimidine and purine into RNA bases in water/ammonia ices via radical substitution reactions //New Journal of Chemistry. – 2025. – Т. 49. – №. 1. – С. 332-344.
3. Medvedkov I. A. et al. A Combined Crossed Molecular Beam and Theoretical Investigation of the Elementary Reaction of Tricarbon (C<sub>3</sub> (X1Σg<sup>+</sup>)) with Diacetylene (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (X1Σg<sup>+</sup>)): Gas Phase Formation of the Heptatriynylidyne Radical (1-C<sub>7</sub>H (X2Π)) //The Journal of Physical Chemistry A. – 2025.

### Сведения об авторах

Кузнецова А.В., аспирант Самарского Университета. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, астрохимия.

Порфириев Д.П., к.ф.-м.н., доцент. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, газовая динамика, закрученные потоки, газовый разряд, плазмохимия.

Азязов В.Н., заведующий кафедры оптики и спектроскопии Самарского университета. Область научных интересов: лазерная физика, спектроскопия, химическая кинетика, горение.

## MECHANISMS OF REACTIONS OF GROWTH, FUNCTIONALIZATION AND DECOMPOSITION OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES IN SPACE

A.A. Kuznetsova<sup>1,2</sup>, D.P. Porfiriev<sup>1,2</sup>, V.N. Azyazov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Samara University, Samara, Russia, [malina-jun@yandex.ru](mailto:malina-jun@yandex.ru)

<sup>2</sup>Samara Branch of LPI, Samara, Russia

*Keywords:* potential energy surface, complex organic molecules, functionalization, oxidation.

In this paper we present the main results of theoretical study of three reactions: 1-acenaphthyl with molecular oxygen, functionalization and formation of cytosine in water ice and C<sub>3</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in a crossed beam experiment.