

## ЭЛЕКТРОН-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА $H_2PO_4^-$ , РАССЧИТАННЫЕ МЕТОДОМ DFT

Зубков А.С., Неделина О.С., Чернозатонский Л.А.

Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Россия, 119991, г. Москва,  
ул. Косыгина 4, Тел.: (495)939-74-69, E-mail: aszubkov@gmail.com

Нашей лабораторией в экспериментальных работах по изучению взаимодействия фосфата и низкоэнергетических (менее 4,5эВ) электронов различного происхождения (фотоэжектированного электрона, сольватированного электрона и электрона донорно-акцепторного переноса) были получены спектры ЭПР атома водорода, указывающие на диссоциативный захват электрона по схеме  $e^- + H_2PO_4^- \rightarrow [H_2PO_4^-]^* \rightarrow H^\cdot + HPO_4^{2-}$ .

Исследование влияния  $pH$  на эти спектры показало, что вне зависимости от природы флюорофоров в присутствии ортофосфата атомы водорода наблюдаются преимущественно в слабокислой области  $pH$ , близкой к  $pK_\alpha$ , где сосредоточены моноанионы фосфата  $H_2PO_4^-$ . По-видимому, это обусловлено поляризацией связи  $O-H$  вблизи значений  $pK_\alpha$ . Действительно для оксикислот с  $pK_\alpha$  в кислой (серная кислота – 2,8 и 1,92) или щелочной (борная кислота 9,24; 12,74; 13,8) областях атом водорода обнаруживается преимущественно в этих диапазонах  $pH$ .

Диссоциативный захват электрона подпороговой энергии, недостаточной для разрыва связи и образования радикала, может быть реализован посредством образования молекулярного резонанта с последующей передачей энергии или электрона на разрываемую связь.

В рамках данной работы была рассчитана энергетика захвата электрона моноанионом фосфата ( $H_2PO_4^-$ ). Адиабатическое сродство к электрону ( $EA_{ad}$ ) определялось как разница между полными энергиями моноаниона фосфата с избыточным электроном на  $O-H$  связи и без него при соответствующих оптимизированных конформациях молекул –  $EA_{ad} = E_{neut} - E_{anion}$ . Вертикальное сродство к электрону ( $VEA$ ) определлось как энергия, необходимая для быстрого захвата электрона, то есть как разница между полными энергиями моноаниона фосфата с избыточным электроном на  $O-H$  связи и без него, находящихся в конформации, соответствующей минимуму энергии молекулы  $H_2PO_4^-$ . Минимумы энергий молекул были рассчитаны методом DFT в программе Gaussian 03 аналогично работе [1].

### Литература.

1. Wang L.S., Yang X., Vorpapel E.R., Wang X.B. Experimental and Theoretical Investigations of the Stability, Energetics, and Structures of  $H_2PO_4^-$ ,  $H_2P_2O_7^{2-}$ , and  $H_3P_3O_{10}^{2-}$  in the Gas Phase // *J. Phys. Chem. A* **105**, 2001. Стр. 10468-10474.