

## **AB INITIO ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА В РАСТВОРЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

**Тимохина Е.Н., Демин В.А., Чернозатонский Л.А., Неделина О.С.**

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Россия, 119334, Москва, ул.  
Косыгина, д.4, тел: +7(499)137-78-94, e-mail: arsuna.elena@gmail.com

Перенос низкоэнергетического электрона между пространственно разделенными донором и акцептором лежит в основе функционирования многих химических и биологических систем. Изучение диссоциативного захвата низкоэнергетических электронов (ДЗЭ) биологическими метаболитами важно в контексте возможных повреждений ДНК. Большинство исследований такого захвата проводятся либо в газовой фазе, либо учитывают растворитель в рамках континуальной модели.

В данной работе мы провели квантово-механическое моделирование процесса ДЗЭ связанным протоном ортофосфорной кислоты с образованием атома водорода в присутствии молекул растворителя ( $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n=1-6$ ) в дополнение к модели непрерывной поляризуемой среды PCM. Молекулярные и супермолекулярные структуры были оптимизированы в рамках метода DFT с использованием гибридного функционала с поправкой на дальное действие CAM-B3LYP в базисе 6-311++G(d,p). Для оценки стабильности полученных структур был проведен частотный анализ. Все расчеты были выполнены в программном пакете Gaussian-09. Эффективный учет полярных молекул воды оказывает стабилизирующее и экранирующее действие на высокозарядные анионы. Атомы кислорода в ортофосфорной кислоте, образуя водородные связи с молекулами воды, перетягивают на себя часть электронной плотности, ослабляя ковалентную связь O–H. Увеличение её длины приводит к увеличению атомных зарядов на атомах водорода и понижению энергии соответствующей  $\sigma^*$ -орбитали, доступной для низкоэнергетического электрона. Таким образом, электрон движется от донора к акцептору «прыжками», а активированным переносчиком заряда являются атомы водорода, имеющие положительный заряд, полученный в результате удлинения связи O–H. Рассчитаны термодинамические параметры ДЗЭ в ортофосфорной кислоте при адиабатическом захвате электрона и при последующей диссоциации связи O–H с образованием атома водорода. Было показано, что связанный протон O–H группы захватывает электрон, а молекулы воды стабилизируют его в захваченном состоянии.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Эволюция органического мира и планетарных процессов” по теме “Теоретические и экспериментальные исследования элементарных актов важнейших физико-химических и биологических процессов”.