

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА СВЯЗАННЫМ ПРОТОНОМ ОКСИКИСЛОТ А-ОН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Артюхов В.И., Зубков А.С., Неделина О.С., Чернозатонский Л.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук, Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, тел: +7(495)939-7469, факс: +7(495)137-4101, E-mail: aszubkov@gmail.com

Недавно было установлено, что в конденсированной среде (замороженном при 77К водном растворе) оксикислоты способны захватывать электрон низкой энергии (даже менее 1 эВ), после чего возможна диссоциация получившегося отрицательного молекулярного иона с образованием атома водорода или передача избыточного электрона вторичному акцептору. Модельной системой для первого случая может служить водный раствор оксикислоты, содержащий низкоэнергетические электроны (например, фотоинжектированные), а для второго – содержащий, помимо этого, низкую концентрацию вторичного акцептора (недостаточную для прямого переноса электрона на него от источника; диффузные эффекты исключаются за счёт использования конденсированной среды). Во втором случае молекулы оксикислоты образуют электрон-транспортную сеть, по которой электрон может попасть на вторичный акцептор.

Нами проведено моделирование процессов захвата электрона оксикислотой в водной среде и последующей диссоциации электрон-аддукта с образованием атома водорода, а именно определение энергетических характеристик этих процессов и установление области локализации избыточного электрона на молекуле (в методике программы МР2). Для изучения были выбраны такие оксикислоты, как фосфорная, серная и борная в различных состояниях протонирования, а также уксусная и муравьиная. Влияние водной среды учтено путём использования модели поляризуемого континуума (при этом расчётные значения энергии депротонирования оксикислот в «основной» зарядовой форме находятся в согласии с реальными значениями).

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1) Для оксикислот в «основной» зарядовой форме отдача в раствор протона термодинамически предпочтительна по сравнению с отдачей атома водорода.

2) Для оксикислот в «основной» зарядовой форме захват электрона энергетически выгоден.

3) Энергии, высвобождающейся в результате захвата электрона, достаточно для того, чтобы затем мог отщепиться атом водорода, и недостаточно для отщепления протона.

4) Для оксикислот избыточный электрон локализован вблизи протона – между электроном и О-Н группой возникает заряд-дипольное взаимодействие.

Эти результаты могут способствовать прояснению широко обсуждаемого механизма протон-связанного переноса электрона (одноэлектронного транспорта) в биосистемах.