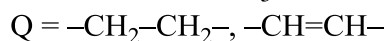
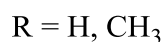
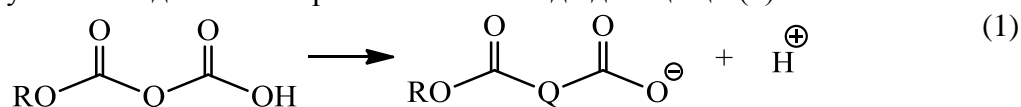


СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНУ ДВОХОСНОВНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Якута П. О., Ютілова К. С., Беспалько Ю. М., Швед О. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса
iakuta.p@donnu.edu.ua

Спорідненість до електрону – енергетичне вираження властивості хімічної частинки (молекули, атома, радикала) приєднувати електрон і утворювати аніон (аніон-радикал). Визначення цієї величини проводиться теоретичними розрахунковими методами, зокрема, методами квантової хімії. Прямий розрахунок спорідненості до електрону є можливим у газовій фазі.

Метою роботи є встановлення спорідненості до електрону ряду органічних кислот квантово-хімічними методами. Об'єкти дослідження: малеїнова і бурштинова кислота і їх аніони, монометилкові естери малеїнової і бурштинової кислоти і їх аніони. Вибір об'єктів обґрунтовано здатністю карбонових кислот до дисоціації (1).



Оптимізацію будови кислот і аніонів, а також розрахунок частот коливального спектру проведено методом DFT в наближенні B3LYP/6-31+G** (газова фаза). Спорідненість до електрону (EA) визначали за формулою (2), де $E_{\text{tot}}(\text{M})$ – повна енергія кислоти, кДж/моль; $E_{\text{tot}}(\text{M}^-)$ – повна енергія аніона, кДж/моль. Дані розрахунку наведені у табл. 1. Для кислот визначено першу спорідненість за електроном, тобто для дисоціації за однією карбоксильною групою.

$$\text{EA} = E_{\text{tot}}(\text{M}^-) - E_{\text{tot}}(\text{M}) \quad (2)$$

Таблиця. 1. Термодинамічні параметри та спорідненість до електрону двохосновних кислот і їх аніонів

Назва сполуки	E_{tot} , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	EA, кДж/моль
Малеїнова кислота	229,479	231,957	120,853	372,645	-35,138
Малеїнат-аніон	194,341	196,820	84,789	110,065	
Метилмалеїнат	301,645	304,124	189,311	385,084	-34,188
Аніон метилмалеїнату	267,457	269,936	143,812	423,020	
Бурштинова кислота	287,315	289,794	178,240	374,153	-37,982
Сукцинат-аніон	249,333	251,812	148,340	347,049	
Метилсукцинат	362,351	364,830	246,221	397,815	-33,233
Аніон метилсукцинату	329,118	331,597	210,347	406,672	

Встановлено, що спорідненість досліджених кислот та їх естерів до електрону досить низька, що свідчить про їх слабкі окислювальні властивості. Значення енергії спорідненості до електрону для двохосновних карбонових кислот та їх естерів дуже близькі, різниця між ними не перевищує 5 кДж/моль. Отже, введення естерної групи не чинить суттєвого впливу на процес дисоціації двохосновної кислоти і легкість утворення аніона.