

Реакции сольватированных электронов и ион-радикалов

Вопросы и консультации: feldman@rc.chem.msu.ru

Сольватированный электрон как химический реагент

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2 H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

e^-_{aq}



Гидратированный электрон – уникальный «чистый» *одноэлектронный восстановитель* (более эффективный, чем атом H, не дает «побочных» продуктов)
«виртуальный щелочной металл»

О чем пойдет речь...

- Сольватированный электрон как химический реагент
- Кинетика реакций сольватированного электрона: быстрые, сверхбыстрые и медленные реакции
- Представления о механизме реакций
- Сольватированный электрон в химических и технологических приложениях
- Ион-радикалы: общие представления
- Влияние внешних и локальных полей на реакции ион-радикалов; принципы управления ион-радикальными реакциями

Основные типы реакций e^-_{aq}

Восстановление катионов металлов



Реакции с неорганическими анионами



Реакции присоединения к нейтральным молекулам



Реакции диссоциативного присоединения:



Кинетика реакций e^-_{aq}

- Измерено **> 1500** констант скорости *различных* бимолекулярных реакций e^-_{aq} (с ионами, молекулами, макромолекулами, биомолекулами...)

Классификация реакций:

- быстрые (диффузионно-контролируемые)
- **«сверхбыстрые»**
- **медленные**

Молекула или ион	$k, M^{-1}c^{-1}*$
Cd(II)	$5.1 \cdot 10^{10}$
Ag (I)	$3.9 \cdot 10^{10}$
Cu(II)	$3.5 \cdot 10^{10}$
MnO₄⁻	$3.3 \cdot 10^{10}$
Хлороформ	$3 \cdot 10^{10}$
O ₂	$1.9 \cdot 10^{10}$
N ₂ O	$9.1 \cdot 10^9$
CO ₂	$7.7 \cdot 10^9$
Ацетон	$6.6 \cdot 10^9$
Бензол	$1.2 \cdot 10^7$ (pH=11- 13)
Метанол	$< 10^3$

*pH = 7, если не оговорено особо

Диффузионно-контролируемые реакции e^-_{aq} :

Диффузионно-контролируемые) реакции A + B: $k \approx k_{dif}$
(реакция происходит при каждом столкновении)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r D N_A}{1000}$$

$$r = R_A + R_B; D = D_A + D_B$$

(для реакций с нейтральными молекулами)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r_{eff} D N_A}{1000} \quad r_{eff} = \int_r^\infty \frac{\exp(U / kT)}{x^2} dx$$

(для реакций с заряженными частицами, с учетом потенциала взаимодействия)

В случае реакций гидратированного электрона $k_{dif} \sim 10^{10} M^{-1} s^{-1}$

Большинство реакций e^-_{aq} лимитируются диффузией
«Кинетический» радиус e^-_{aq} (из ур-ния Смолуховского-Дебая)

$$R_e \sim 0.25 \text{ нм}$$

Кинетика реакций e^-_{aq} : другие случаи

Медленные реакции : $k \ll k_{dif}$



Сверхбыстрые («сверхдиффузионные») реакции: $k > k_{dif}$



Кинетика реакций e^-_{aq} : попытка обобщения

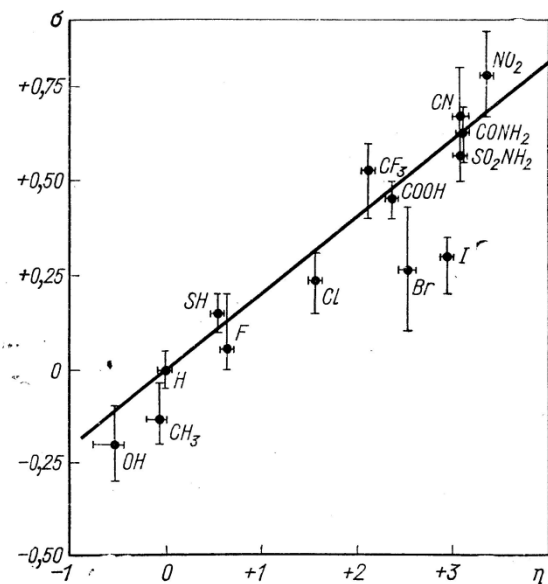
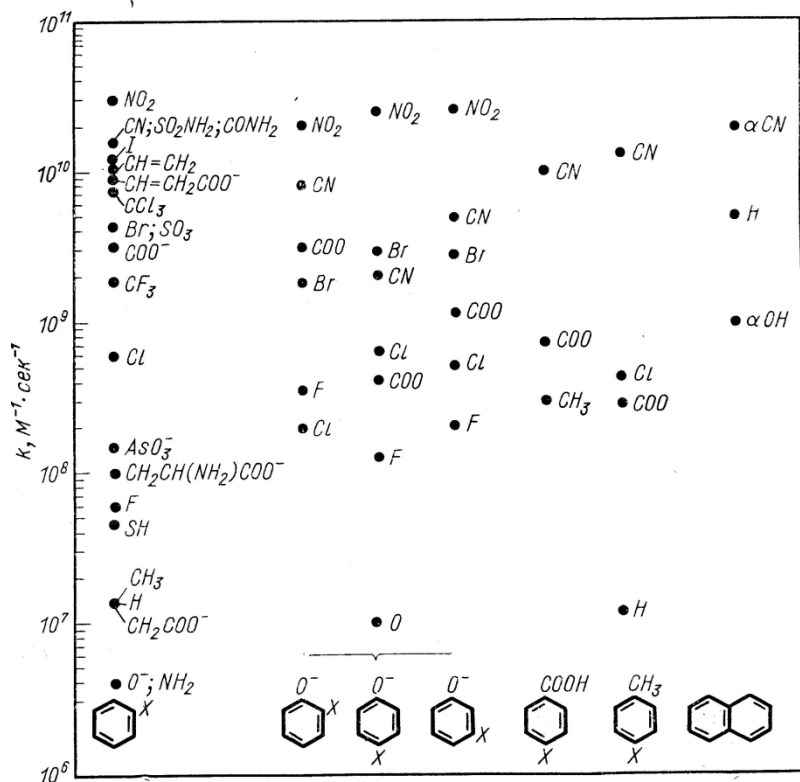


Рис. 6.7. Зависимость η от σ -функции Хамметта [24, 225]:
 $\eta = \lg [k(C_6H_5X + e^-_{aq}) / k(C_6H_6 + e^-_{aq})]$.

Кинетика реакций e^-_{aq} с ароматическими соединениям
 Величина k коррелирует с газофазным сродством акцептора к электрону и электрофильными свойствами заместителя («соотношение свободных энергий»)
 (Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон, М: Атомиздат, 1973)

От кинетики к механизму: предварительный анализ

Однако... измеренные значения E_a практически одинаковы для сверхбыстрых, быстрых и медленных реакций :

$$E_a = (15 \pm 5) \text{ кДж/моль}$$

- $E_a \ll -\Delta G^0_s$ (157 кДж/ моль)
- Величины E_a близки для реакций с катионами и анионами
- Константы скорости почти одинаковы для реакций e^-_{aq} и e^-_s в спиртах
 - Нет корреляции с энергией реорганизации
 - E_a нельзя приписать смысл энергетического барьера реакции
 - *Сольватированный электрон ведет себя ... как электрон*
 - E_a – «энергия активации диффузии» ?
 - *Природа различий величин k ?*

Механизм реакций e^-_{aq} : роль туннелирования электрона

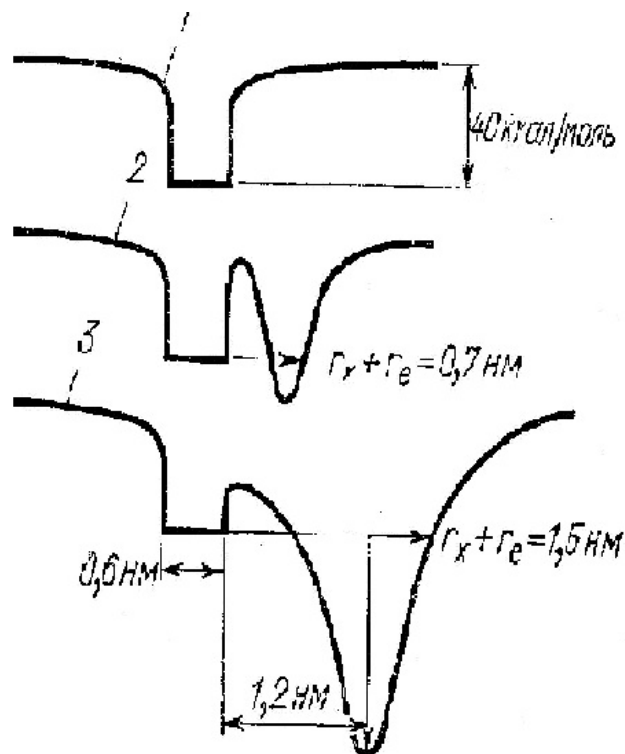
Общая модель: неадиабатический **туннельный** перенос электрона из «ловушки» на молекулу акцептора (продукт образуется в возбужденном состоянии)

Сверхбыстрые реакции

Формальный радиус реакции $r > R_e + R_A$
(до 1 – 1.5 нм)

R_A – кристаллографический радиус акцептора

Схематическое изображение профиля ПЭ для e^-_{aq} в рамках «модели полости» (1) и координаты реакции для быстрых (2) и сверхбыстрых реакций (3)



Доказательство туннелирования электрона в реакциях e^-_{tr} в стеклообразных матрицах

Низкотемпературный квантовый предел в реакциях e^-_{tr} : $E_a = 0$ при $T < 50 - 70$ К

Вероятность туннелирования: $W(R) = (R/a_e)^n v_e \exp(-2R/a_e)$

a_e – “параметр затухания”, v_e – эффективный частотный фактор

Радиус туннелирования:

$$R_t = \frac{a_e}{2} \ln v_e t$$

Случайное распределение реагентов при условии $N \gg n$ (N – концентрация акцептора, n – концентрация e^-_{tr}):

$$n(t)/n(0) = \exp\left(-\frac{4}{3} \pi R_t^3 N\right) = \exp\left(-\frac{\pi a_e^3}{6} N \ln^3 v_e t\right)$$

С учетом возможного захвата электронов акцептором до стабилизации:

$$n(t)/n'(0) = \exp\left(-\alpha N - \frac{4}{3} \pi R_t^3 N\right) = \exp\left(-\alpha N - \frac{\pi a_e^3}{6} N \ln^3 v_e t\right)$$

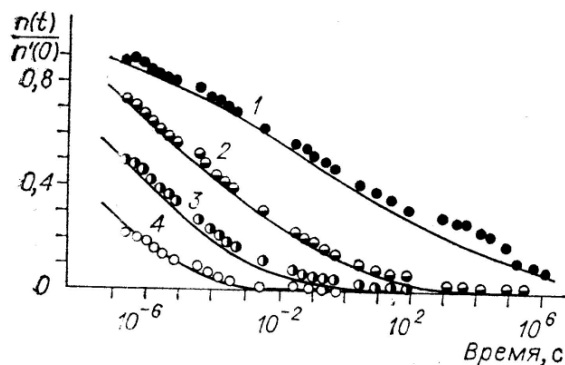


Рис. 5.18. Кинетика гибели e^-_{tr} по реакции с $Cu(en)_2^{2+}$ в замороженных водных растворах 10 М NaOH (77 К) при разных концентрациях $Cu(en)_2^{2+}$.

1 – 10^{-2} М, 2 – $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3 – $5 \cdot 10^{-2}$, 4 – 10^{-1} М. $t \leq 10^2$ с – импульсный радиоллиз, $t > 10^2$ с – γ -радиоллиз (время облучения $3 \cdot 10^2$ с, доза $6 \cdot 10^{18}$ эВ/см³). Точки – экспериментально наблюдаемые значения, линии – расчет по уравнениям (4.7) с значениями параметров $v_e = 10^{15,2} \text{с}^{-1}$, $a_e = 1,83 \text{ \AA}$ и $\alpha = -1,5 \text{ М}^{-1}$.

Реакционная способность e^-_{aq} (жидкость) по отношению к различным акцепторам коррелирует с реакционной способностью e^-_{tr} (стекла)

К.И. Замараев, Р.Ф. Хайрутдинов, В.П. Жданов. «Туннелирование электрона в химии. Химические реакции на больших расстояниях», Новосибирск, Наука, 1985.

Механизм медленных реакций e^-_{aq}

- Общая трактовка: медленные реакции – тоже туннельные (инвариантность наблюдаемой E_a)
- Формально: $k_e \ll 1$
- Коэффициент прохождения при наибольшем сближении определяется высотой, шириной и формой барьера (точная форма для реакций e^-_{aq} неизвестна)
- Соотношения свободных энергий для «слабых акцепторов» (корреляция с «высотой»)
- Малые константы для комплексов с объемными лигандами (корреляция с «шириной»)
- «Сверхмедленные реакции»

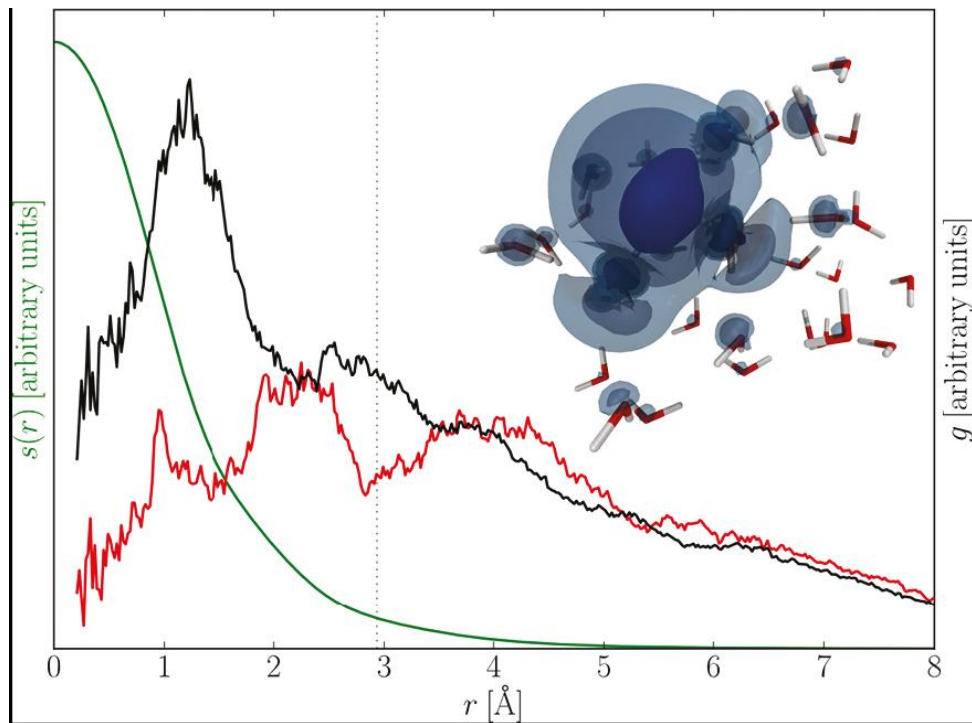


Множественный обмен с «деформацией полости» ?

Проблемы описания реакций e^-_{aq}

Общая проблема: неадекватность «модели полости»

MD simulations: «частично проницаемая» полость



Гидратированный электрон-анион с «нежесткими стенками» ?

Radial density of the excess electron averaged over the angular variables (**green**) and radial distribution function of water oxygen (**red**) and hydrogen (**black**) atoms relative to the center of the excess electron from equilibrium configurations at T = 300 K.

(Marasalek et al., *Acc. Chem. Res.*, 2012)

Сольватированный электрон: приложения в неорганической химии

- Изучение механизмов неорганических реакций, протекающих с переносом электрона
- Получение и исследование ионов металлов в необычных степенях окисления: *Cd(I), Zn(I), Hg(I), In(II), Eu(II), Yb(II), Sm(II), Am(II)* и другие
- Исследование спектральных характеристик нейтральных атомов в растворах: охарактеризованы *Pb⁰, Ag⁰*
- Исследование строения и свойств нестабильных неорганических радикалов

Восстановление ионов металлов и формирование кластеров и наночастиц в результате реакций e^-_{aq}

e^-_{aq} – чистый и очень эффективный восстановитель ($E^0 = -2.87$ эВ)



Радикал $OH\cdot$ – сильный окислитель



Превращение окислителя в восстановитель



(J. Belloni et. al., Б.Г. Ершов с соавт.)



Использование e^-_{aq} в качестве восстановителя позволяет реализовать **гомогенное восстановление ионов до нейтральных атомов в растворе** (большие отрицательные потенциалы), например:



Чистота: нет продуктов превращения восстановителя

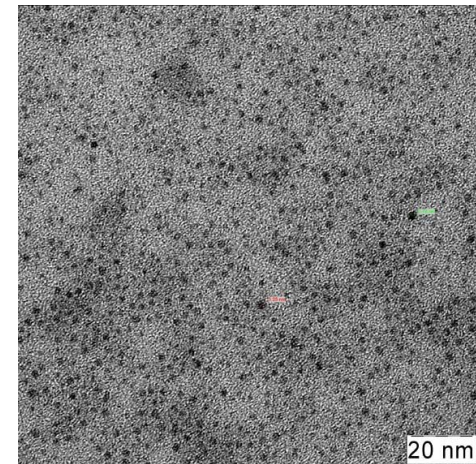
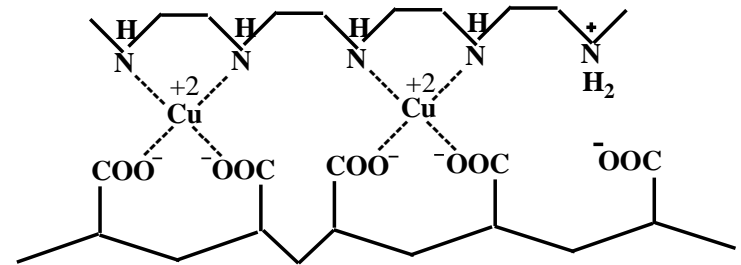
Проблема: необходимость стабилизации наночастиц (контроль)

Радиационно-химический синтез наночастиц металлов в пленках металл-полимерных комплексов в водно спиртовой среде

ТРОЙНЫЕ ИНТЕРПОЛИ-ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ:

- могут содержать относительно большие количества ионов металлов (до 20% Ni^{2+} , до 27% Cu^{2+})
- концентрацию ионов легко варьировать
- образуют нерастворимые, ограниченно набухающие в воде и водно-органических средах пленки

Пример: e^-_{aq} эффективно восстанавливает до ионы $Cu(II)$ до металла, в то время как традиционные химические восстановители дают закись меди



Наночастицы меди в пленках интерполиэлектролитных комплексов, облученных в водной среде (данные ПЭМ)

Сольватированный электрон: приложения в органической и биорганической химии

- Изучение механизмов органических реакций с переносом электрона
- Получение и **прямое** исследование структуры и реакционной способности органических радикалов, анион-радикалов и карбанионов (в воде и органических растворителях)
- Препаративное восстановление органических соединений (селективно)
- Моделирование биологических процессов с переносом электрона, реакций переноса электрона в организованных системах (мицеллы), ферментативных реакций, действия радиопротекторов

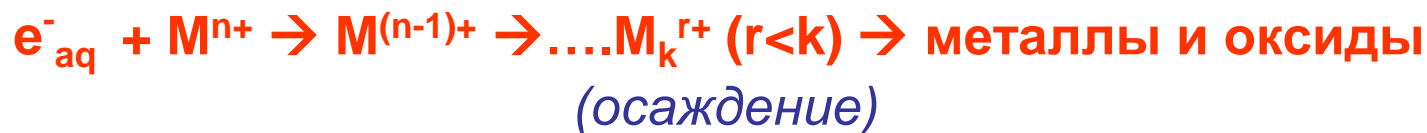
Использование реакций гидратированного электрона для очистки воды

- Большинство традиционных способов очистки основаны на окислительных реакциях (проблемы: хлорированные соединения, трудноокисляемая ароматика, ионы тяжелых металлов)
- Радиационно-химическая («электронно-лучевая») очистка: окислитель (радикал OH) + восстановитель (e^-_{aq})

Упрощенная схема восстановительной части процесса (пример)



(образование плохорастворимых и менее токсичных тяжелых углеводов)



Процесс реализован в промышленном масштабе в ряде стран

Сольватированный электрон: проблемы и перспективы

- Динамика сольватации в субпикосекундном диапазоне (вода, ЭГ)
- Микросольватация (организованные системы, пористые материалы)
- Развитие методов молекулярной динамики
- Механизмы «сверхбыстрых» и «медленных» реакций
- Новые «чистые» технологии
- Роль гидратированного электрона в биологических процессах

Откуда берутся ион-радикалы ?

Действие излучений



Радиационно-химические и фотохимические процессы
Эволюция вещества в околоземном и межзвездном пространстве

Реакции одноэлектронного переноса



Окислительно-восстановительные реакции

Каталитические превращения

Реакции в живых системах

Ион-радикалы всегда рождаются и гибнут парами (принципы сохранения заряда и спина)

Ион-радикалы: общая характеристика

$Z = +1, S = \frac{1}{2}$ (катион-радикалы)

$Z = -1, S = \frac{1}{2}$ (анион-радикалы)

Физические характеристики:

Чувствительность к электрическим и магнитным полям, **ЭПР**);

(часто) близко расположенные уровни (поглощение в видимой области)

• Общие химические свойства:

высокая реакционная способность (стабилизация только в инертных матрицах при низких температурах – кроме ароматических и сопряженных);

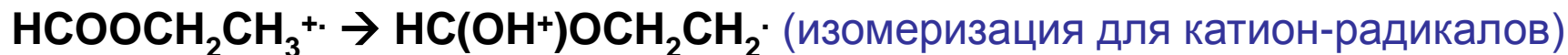
• Основные типы реакций:



*(рекомбинация)



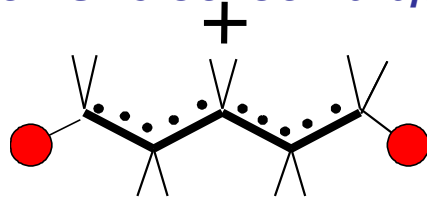
(распад на ион и радикал)



Реакции ион-радикалов характеризуются высокой специфической селективностью (зарядовый и спиновый контроль)

Катион-радикалы линейных алканов: конформационная селективность

- Катион-радикалы линейных алканов имеют σ -делокализованную структуру с максимальной зарядовой и спиновой плотностью на протонах, находящихся в плоскости цепи

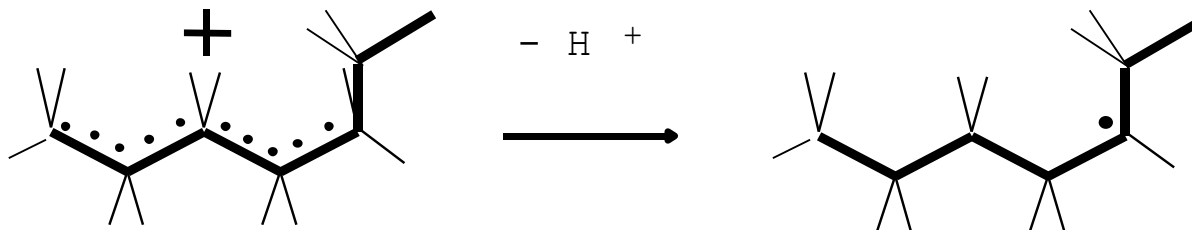


- Эти частицы - очень сильные «кислоты», претерпевающие депротонирование в чистых твердых алканах



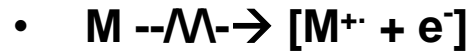
Селективность депротонирования коррелирует с распределением спиновой плотности, которое чувствительно к конформации

- Выпрямленные (TT) конформеры селективно депротонируются по концевым метильным группам с образованием радикалов типа $RCH_2\cdot$
- GT конформеры депротонируются из положения конформационного дефекта



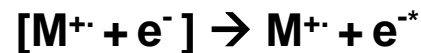
Рекомбинация ион-радикалов: влияние локальных и внешних электрических полей

- Скоррелированные ион-радикальные пары: пары, возникшие при ионизации одной молекулы:



(распределение по расстояниям: $r_{loc} < r_{av}$)

- Конкуренция геминальной ион-электронной рекомбинации и “выхода в объем”



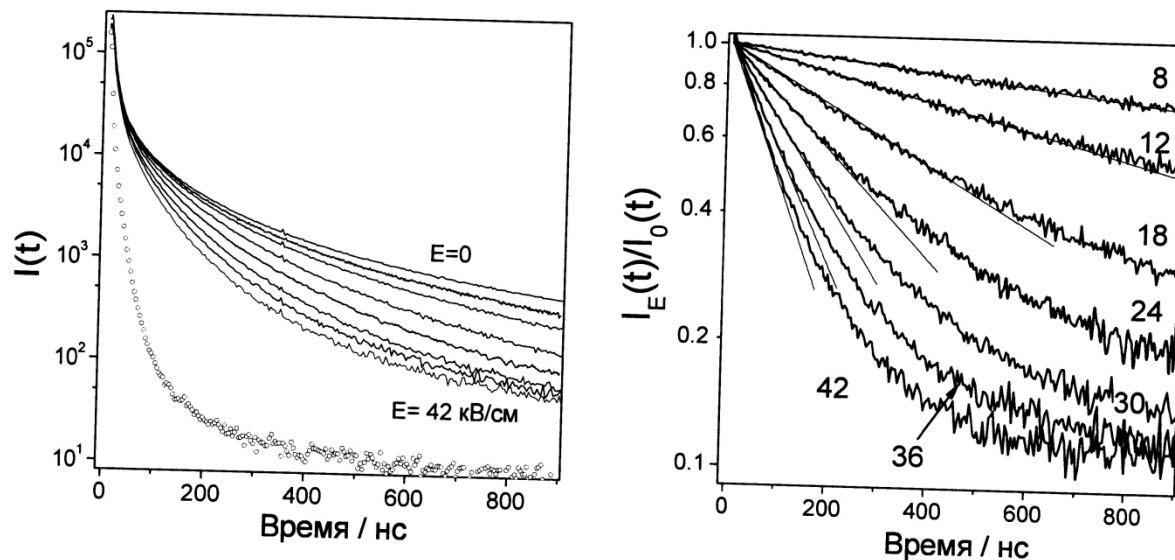
$p_{esc}(r)$ – вероятность «выхода в объем»; r_c – радиус Онзагера

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T}$$

$$p_{esc}(r) = \exp(-r_c/r)$$

- При использовании $\epsilon = \epsilon_{st}$: вода ($\epsilon = 80$) $\rightarrow r_c \approx 0.7$ нм
углеводороды ($\epsilon \approx 2$) $\rightarrow r_c \approx 27.6$ нм
- **Не учитывается:** 1) $\epsilon = \epsilon(t)$ (рекомбинация протекает в диапазоне времен $10^{-12} - 10^{-9}$ с, ϵ меняется от ϵ_∞ до ϵ_{st}); 2) возможен захват электронов в глубокие ловушки
- Влияние внешних электрических полей: 1) $M^{**} \rightarrow M + h\nu \rightarrow$ **времяразрешенный электрический эффект в интенсивности флуоресценции;** 2) влияние на конкурирующие химические реакции (при высокой напряженности поля)

Времяразрешенный электрический эффект в рекомбинационной флуоресценции ион-радикальных пар



Кинетика спада радиационно-индуцированной флуоресценции растворов дифенилацетилена в изооктане в зависимости от величины E
(по данным В.И. Боровкова, дисс. докт.ф.-м. н., ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 2008)

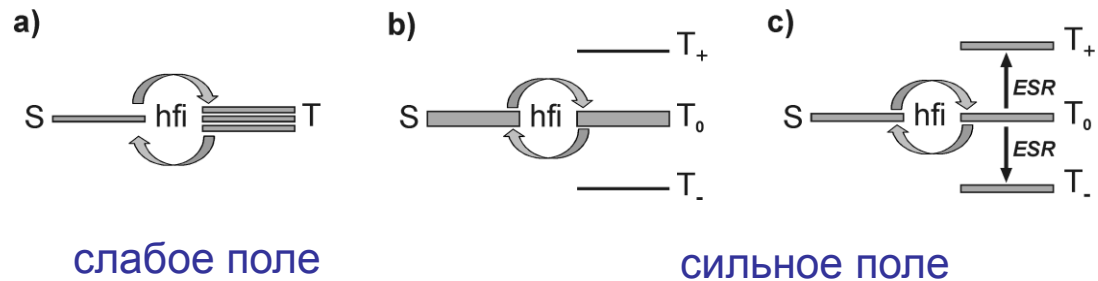
Эффект может быть использован для непосредственного определения подвижности ион-радикалов

Спиновый контроль в реакциях радикалов и ион-радикалов

- Спиновые ограничения в химических реакциях: рекомбинация радикальных пар
- $^1[\text{R}\cdot\uparrow\dots\text{R}\cdot\downarrow] \rightarrow \text{R}-\text{R}$ (рекомбинация с образованием диамагнитных продуктов)
- $^3[\text{R}\cdot\uparrow\dots\text{R}\cdot\uparrow] \times \rightarrow$ *реакция не идет (спиновый запрет)*
- Рекомбинация ион-радикальных пар
- $^1[\text{M}^+\cdot\uparrow\dots\text{e}^-\cdot\downarrow] \rightarrow ^1\text{M}^{**} \rightarrow \text{M} + h\nu$ (флуоресценция)
- $^3[\text{M}^+\cdot\uparrow\dots\text{e}^-\cdot\uparrow] \rightarrow ^3\text{M}^{**} \rightarrow$ продукты
- Начальное спиновое состояние скоррелированных радикальных пар (фотолиз) и скоррелированных ион-радикальных пар (радиолиз) всегда **синглетное**
- Спиновая эволюция: 1) спиновая релаксация ($\tau \sim 10^{-7}\text{с}$); 2) утрата корреляции вследствие диффузии ($\tau \sim 10^{-7}\text{с}$ в жидкостях типа воды, зависит от вязкости)

Спиновые эффекты: влияние локальных и внешних магнитных полей

- Схема эволюции ион радикальной пары в слабых и сильных внешних магнитных полях с учетом наличия локального магнитного поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием (СТВ, HFI)



Другой механизм «смешивания» S и T – разность g-факторов (основа – спин-орбитальное взаимодействие)

Некоторые возможности и приложения спиновых эффектов

Магнитный резонанс, детектируемый по выходу реакции (*Reaction Yield Detected Magnetic Resonance, RYDMR*)

Оптически детектируемый ЭПР (Ю.Н. Молин с соавт., ИХКГ СО РАН, Новосибирск)

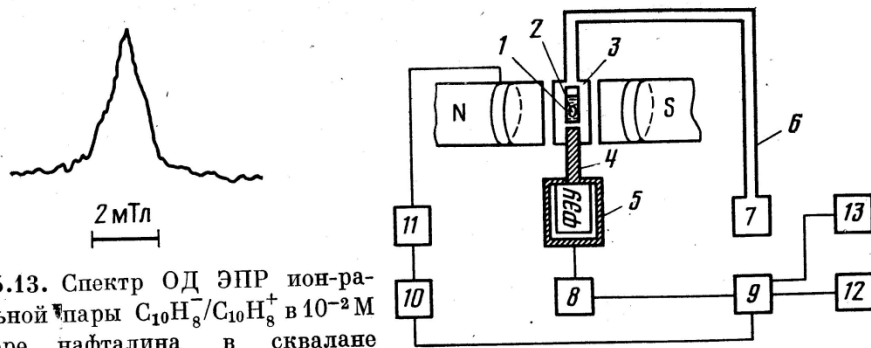


Рис. 5.13. Спектр ОД ЭПР ион-радикальной пары $C_{10}H_8^-/C_{10}H_8^+$ в 10^{-2} М растворе нафталина в сквалане

Рис. 5.14. Блок-схема установки для регистрации спектров ОД ЭПР ион-радикальных пар

«Перенос информации» из низкоэнергетической в высокоэнергетическую подсистему → увеличение чувствительности на 7-8 порядков

Спиновая химия

Спинтроника

Влияние магнитных полей на скорость реакций (радиационно-химических, фотохимических, ферментативных...)

Энергия управляющих (магнитных) взаимодействий: $10^{-7} - 10^{-5}$ эВ (0.001 – 0.1 Дж/моль) \ll kT (!)