

1. Гомогенный перенос электрона в растворах: зависимости от ионной силы, катионный катализ

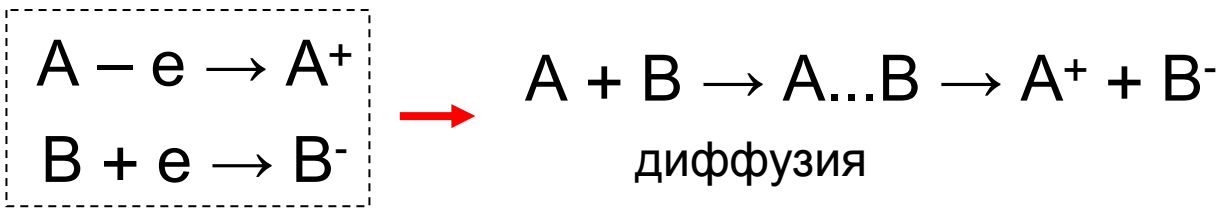
- Предшествующая диффузионная стадия, диффузионный предел
- Влияние вязкости и полярности растворителя на диффузионную константу скорости
- Влияние состава и концентрации электролита на скорость стадии переноса электрона
- Температурные зависимости
- Некоторые особые случаи

См. дополнительно к этому обзорному курсу тексты А.Х. Воробьева:

Лекции по теории элементарного акта химических реакций
в конденсированной фазе

Диффузионные задачи в химической кинетике

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/chem-kinetics.html>



Наблюдаемая константа скорости k : $v = k_{obs} [A][B]$

В случае замедленной диффузии (Смолуховский) $k_{obs} = 4\pi RD \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$

По Стоксу-Эйнштейну:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \rightarrow \boxed{\frac{2kT}{3\eta}}$$

↑
Сумма радиусов частиц А и В

↑
Коэффициент диффузии (эффективный)

Оценка диффузионного предела без учета электростатики

В статьях вместо

$$k_{obs} = 4\pi RD \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

При наличии электростатических взаимодействий усложняется эффект растворителя:

- скорость зависит от вязкости
- и от диэлектрической проницаемости

встречаются, например, такие формы записи:

$$k_{2d} = 4\pi \times 10^{-3} N_A^2 (D_A + D_B) R_{AB} \Phi_{AB}$$

$$\Phi_{AB} = \frac{\varphi}{e^\varphi - 1}$$

Заряды
частиц

$$\varphi = \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB} \epsilon kT}$$

↑
Диэлектрическая
проницаемость

Это:

- для стационарного случая $t \gg R^2/\pi D$
- для константы скорости в молярной размерности
- с учетом электростатического взаимодействия

Сравнимые скорости диффузии и переноса электрона

$$k_{obs} = \frac{k_d k_{et}}{k_d + k_{et}}$$

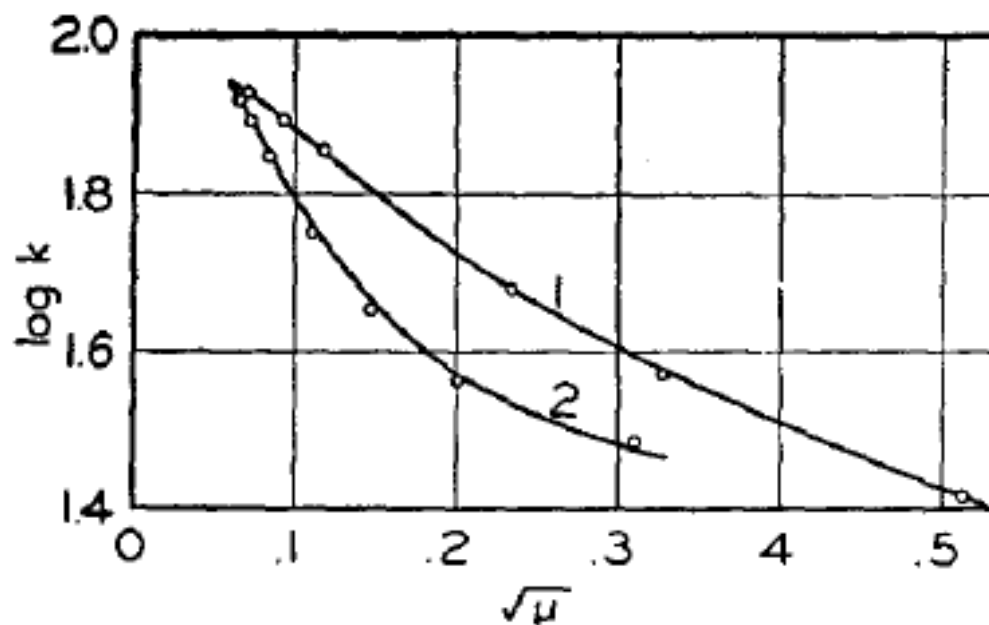
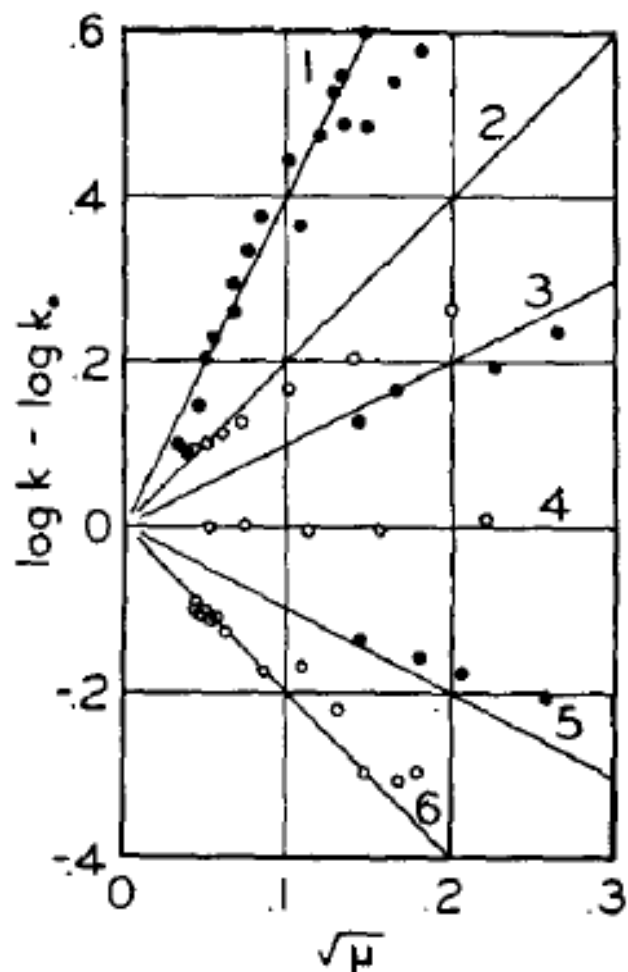
Даже если удастся преодолеть проблемы извлечения из формальной кинетики и исключить параллельные процессы,

то все равно k_d приходится вычислять в рамках тех или иных моделей типа Смолуховского, наиболее надежно это для self-exchange реакций –
- но их труднее исследовать экспериментально.

Или нужно искать ситуации $k_d \gg k_{et}$

Варьировать можно:

- природу растворителя
- природу «второго реагента»
- температуру
- давление! (Chem. Rev. **2005**, 105, 2573-2608)



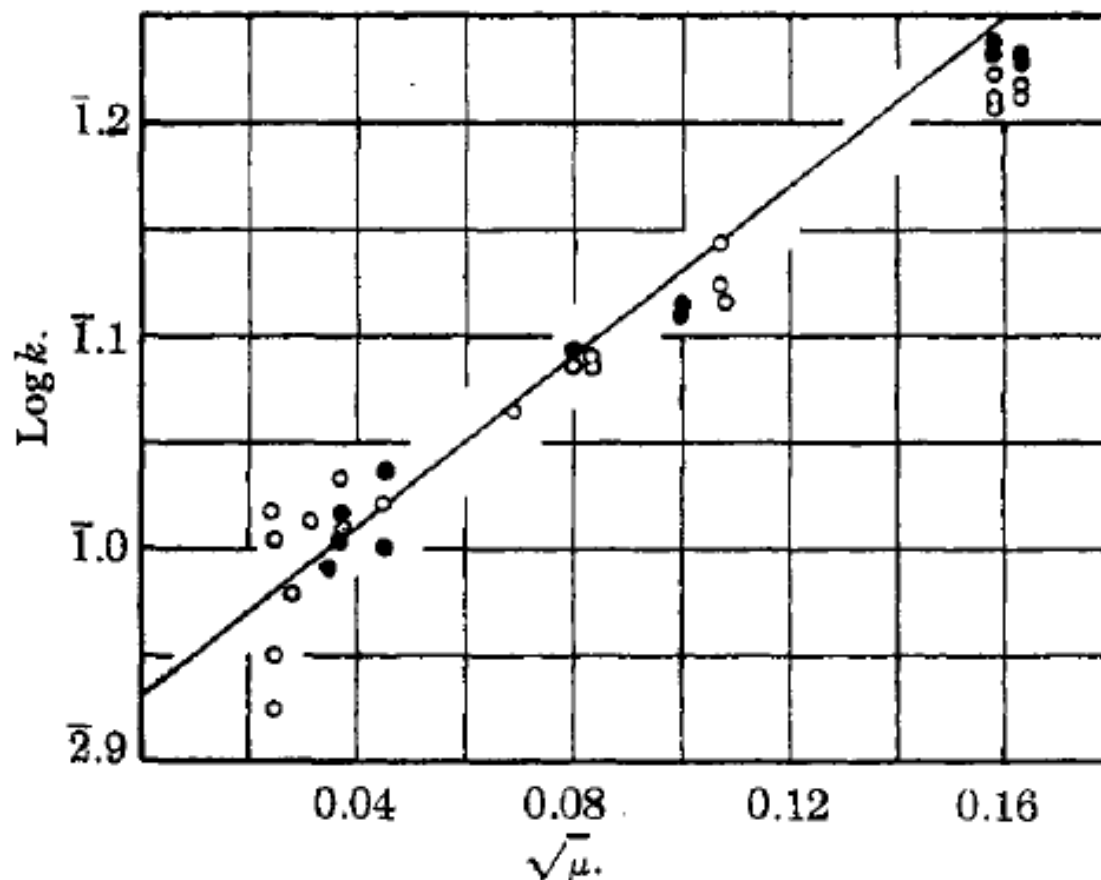
1,1-электролит (1), 1-2 электролит (2)
- реакция 6

1. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{+++}$.
2. $\text{BrCH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{--} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8\text{CH}_2\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$.
3. $\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
4. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$.
6. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++} + \text{Br}^-$.

Анион-анионные реакции

The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion.

$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu}$$



JACS 1938, 60, 687

Fig. 3.—The plot of $\log k$ vs. $\sqrt{\mu}$: black circles, potassium nitrate present.

Обзор по реакциям
с персульфатом:
Chem. Rev. 1962, 62, 185

Катионный катализ

Формальный «геометрический» подход:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Z_A Z_B N_A e^2}{\epsilon_r RT d_{AB}}$$

$$\ln K = a - b \frac{1}{d_{MI}}$$

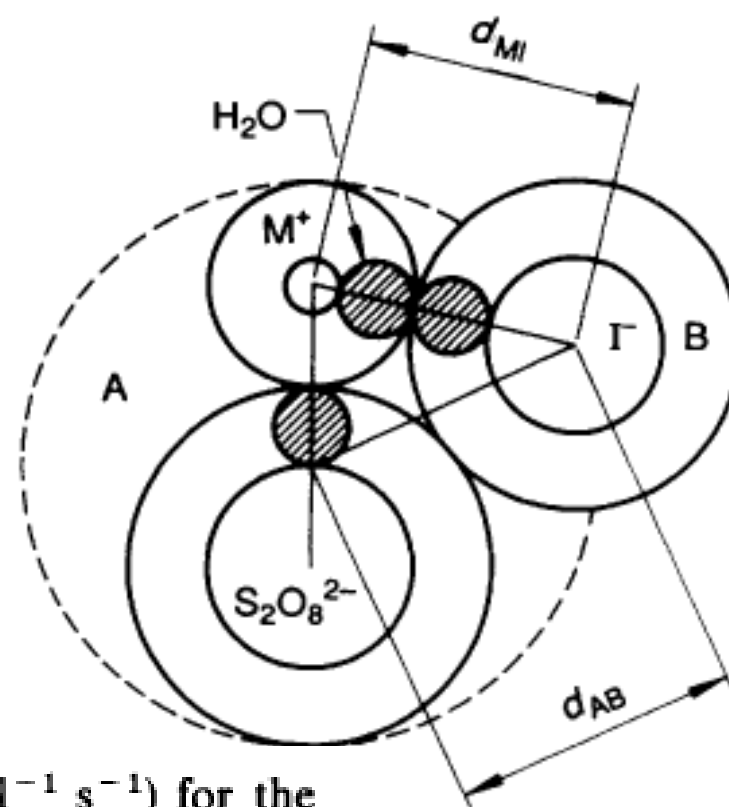


Table 1 Second-order rate constants ($K/10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the reaction of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ with I^- at 25 °C

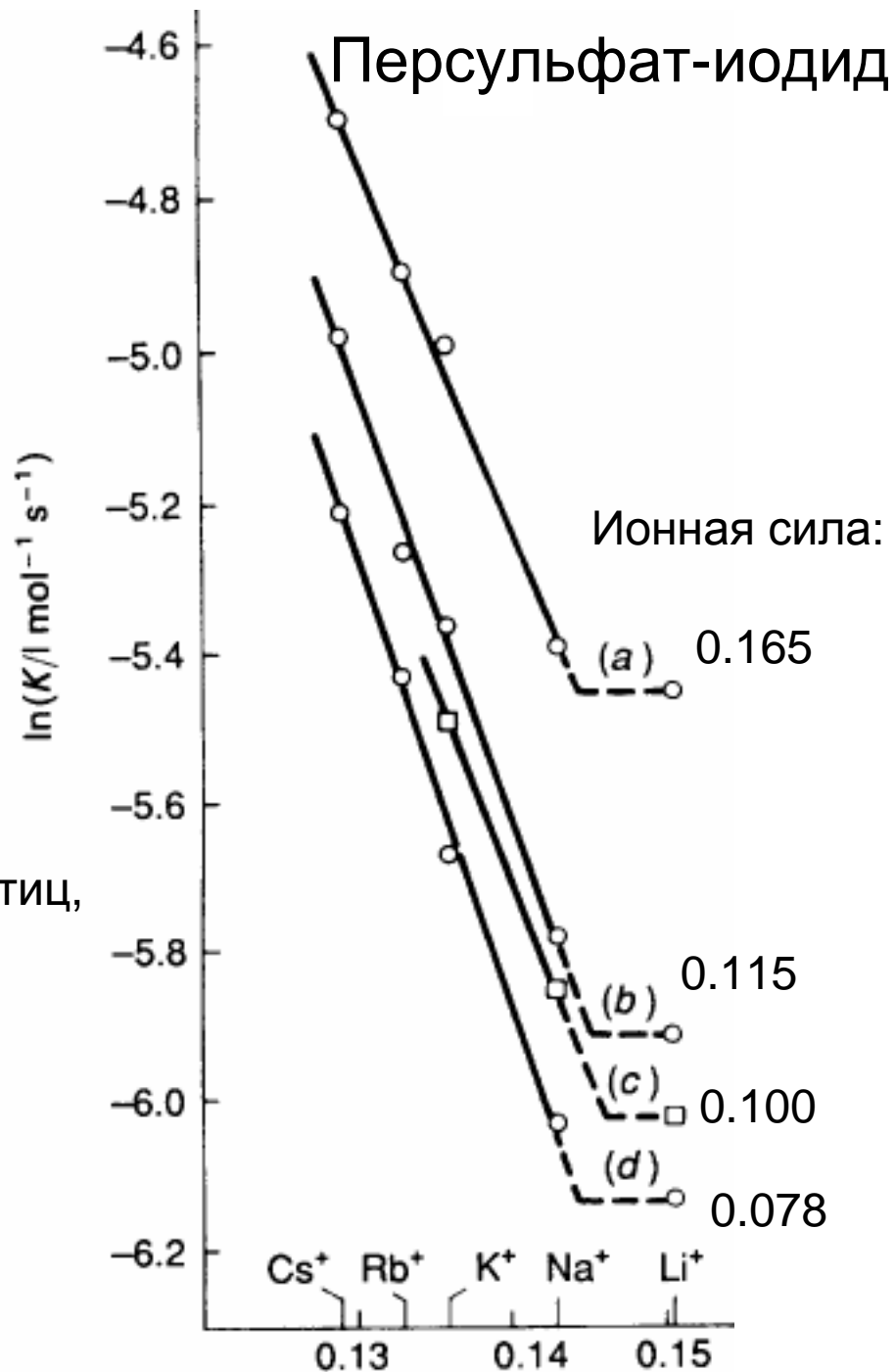
alkali-metal iodide	$I/\text{mol l}^{-1}$			
	0.165	0.115	0.075	0.1 ^a
LiI	4.30	2.71	2.17	2.43
NaI	4.55	3.07	2.41	2.84
KI	6.85	4.70	3.45	4.12
RbI	7.75	5.52	4.38	—
CsI	9.15	6.87	5.45	—

J. Chem. Soc.
Faraday Trans.
1995, 91, 1345

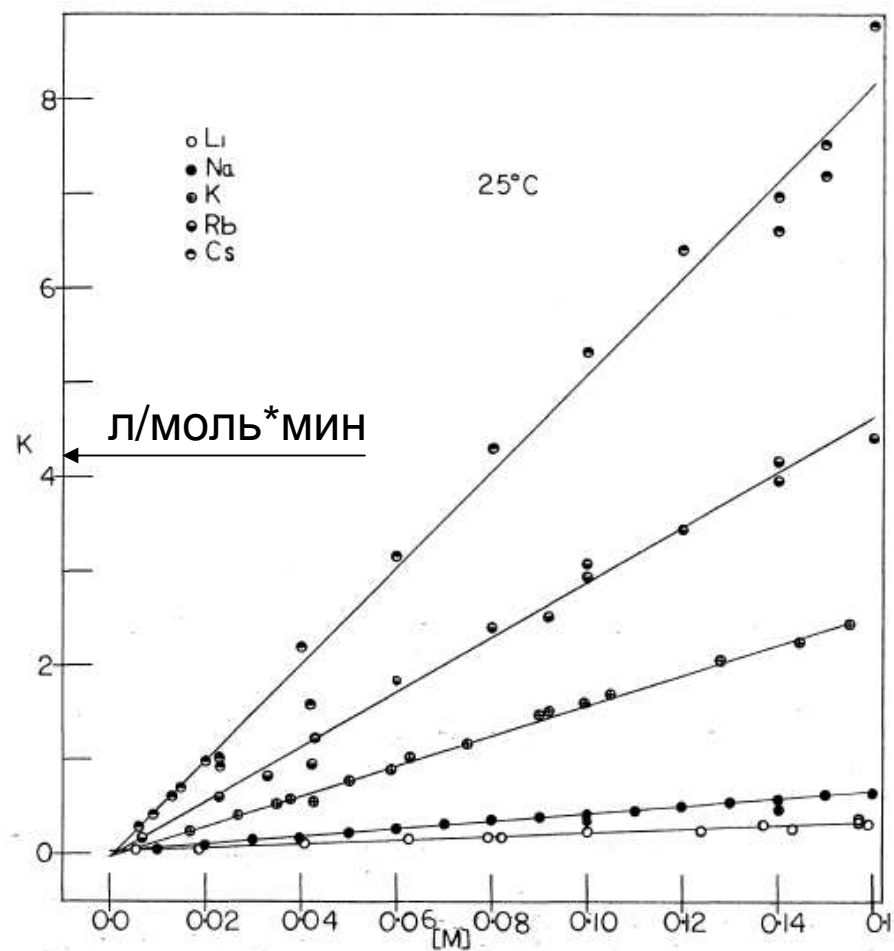
Катионный катализ (часто «сильнее» эффекта ионной силы или сравним)

Нужны:

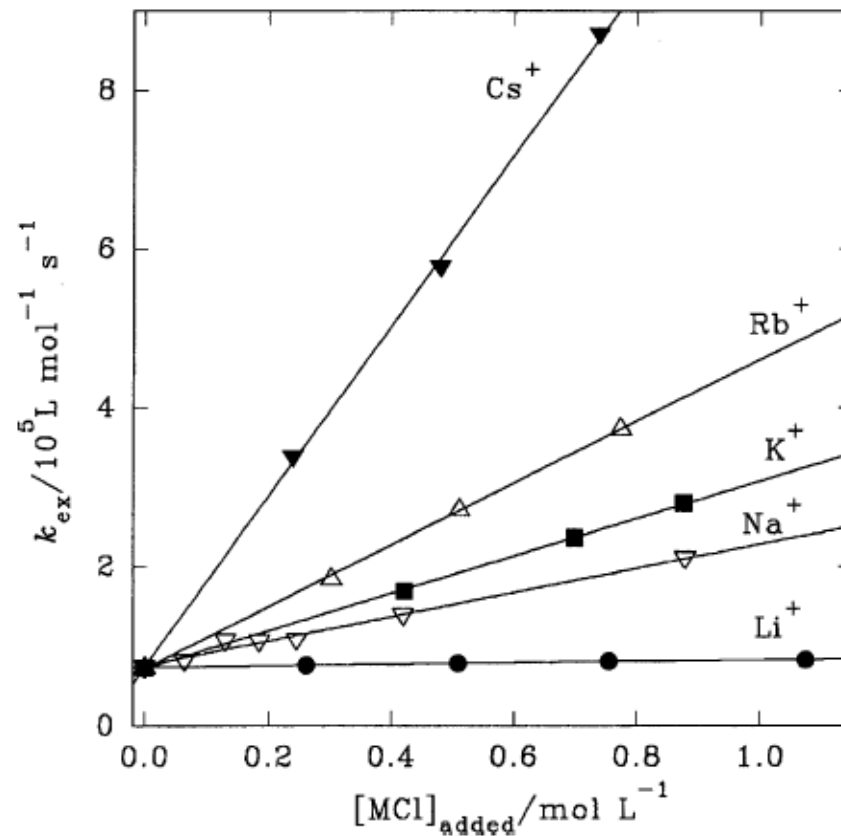
- независимые данные по константам устойчивости ионных пар,
- модели локальных электростатических взаимодействий,
- учет реальной формы реагирующих частиц,
- данные для широких интервалов ионной силы.



Персульфат + гексацианоферрат



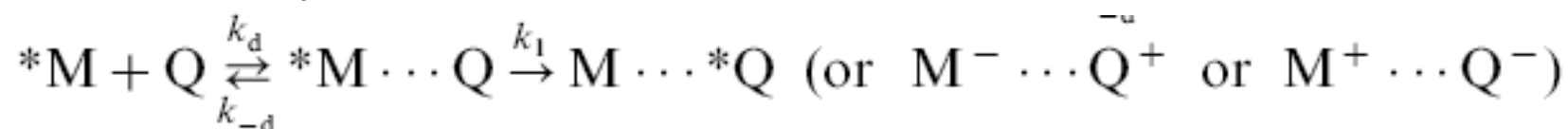
Реакция обмена [W(CN)₈]^{3-/4-}



Катион-анионные реакции

Quenching – «гашение» после фотовозбуждения (быстрые реакции!!)

диффузия



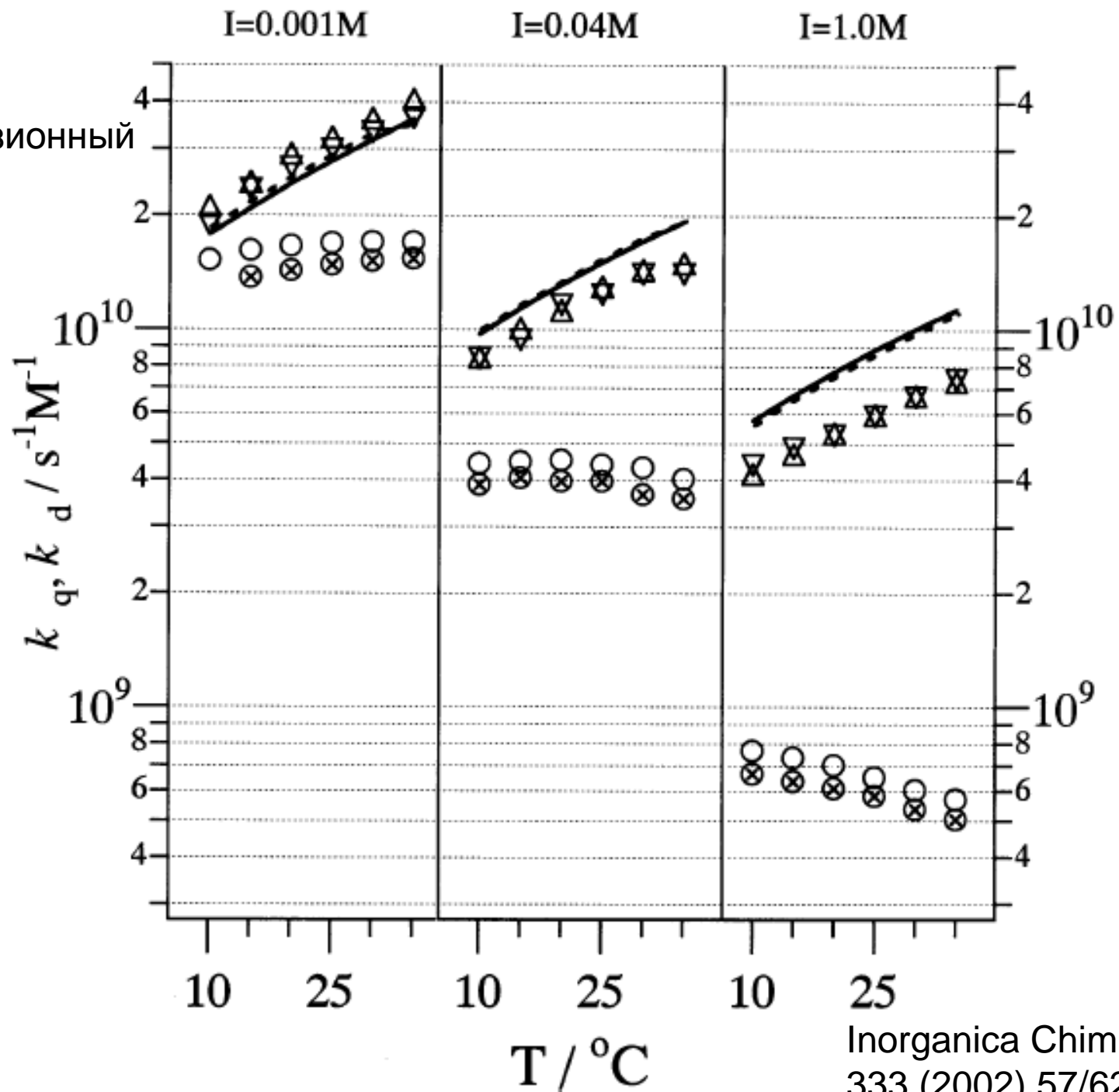
диссоциация

Из «времени жизни»
люминесценции

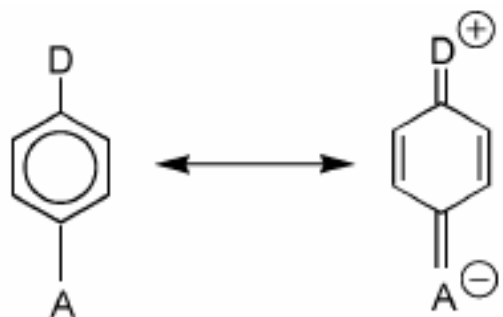
$$\tau_0/\tau = 1 + \tau_0 k_q [Q] \longrightarrow k_q = \frac{k_d}{1 + \frac{k_{-d}}{k_1}}$$

		k_1 (10^8 s^{-1})
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
	LiCl	14
	NaCl	12
	KCl	8.7
	RbCl	6.8
	CsCl	6.0

Линии –
- диффузионный
предел



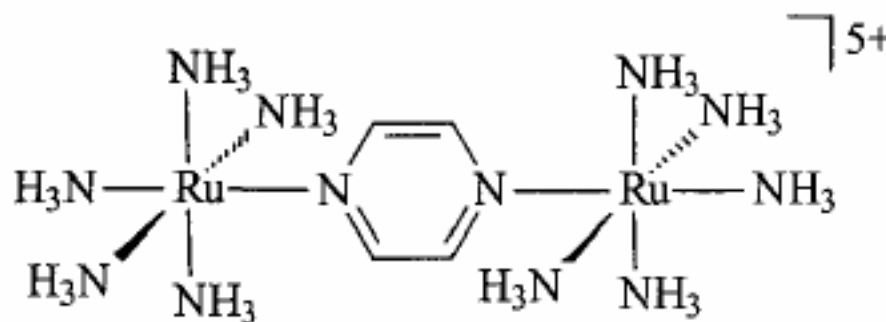
Внутримолекулярный перенос электрона



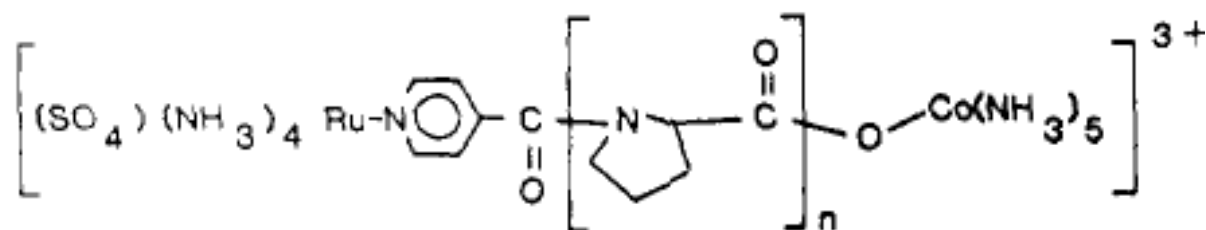
Chem. Rev. **2001**, *101*, 2655-2685

Chem. Rev. **2003**, *103*, 3899-4031

“Mixed-valence chemistry”



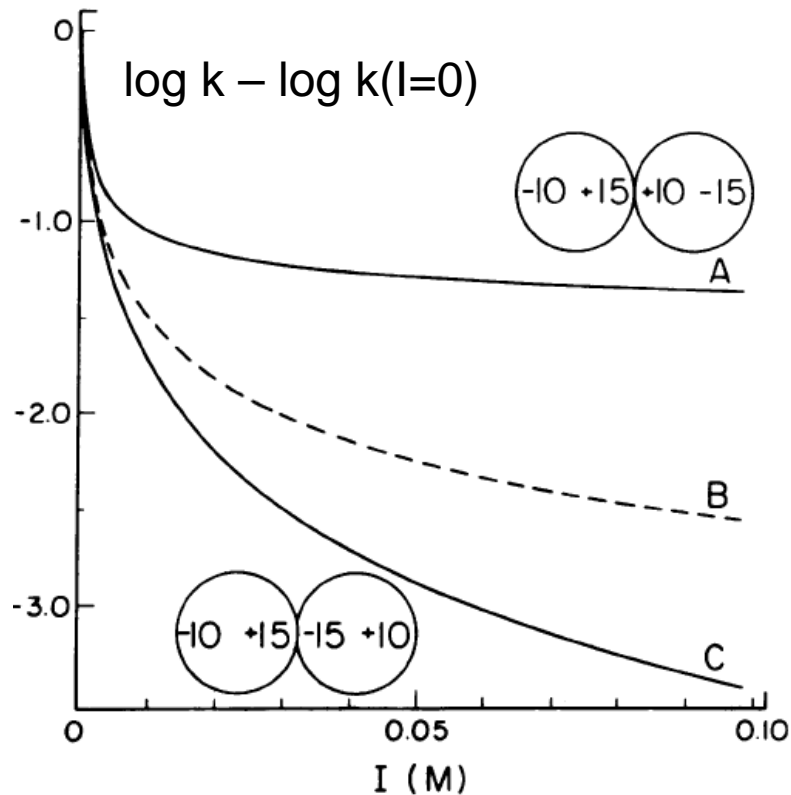
В биологических молекулах



Полипептидный
линкер

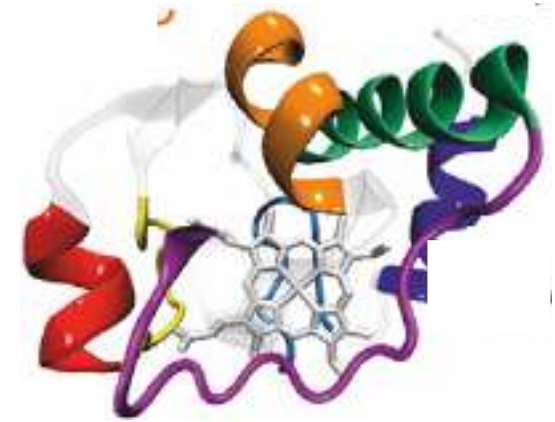
Специфика биологических молекул

- локализация заряда
- пониженная диэлектрическая проницаемость «внутри молекулы»

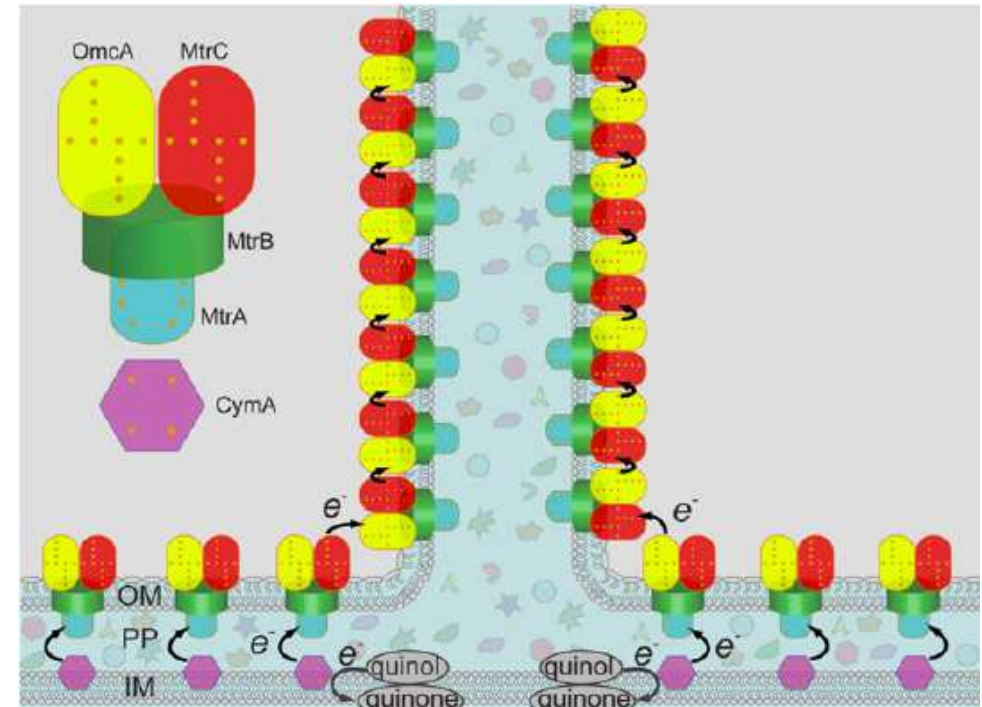


Biophys. J. **1980**, 29, 493

Cytochrome C

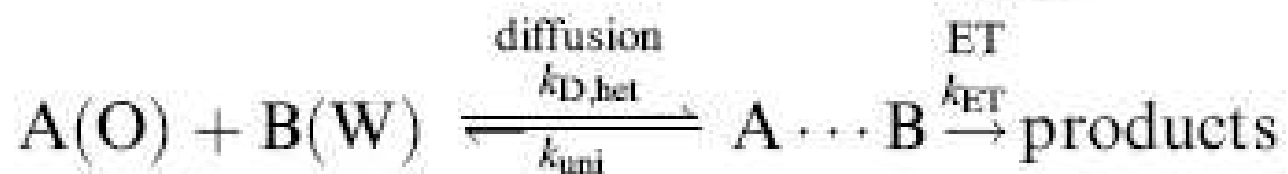
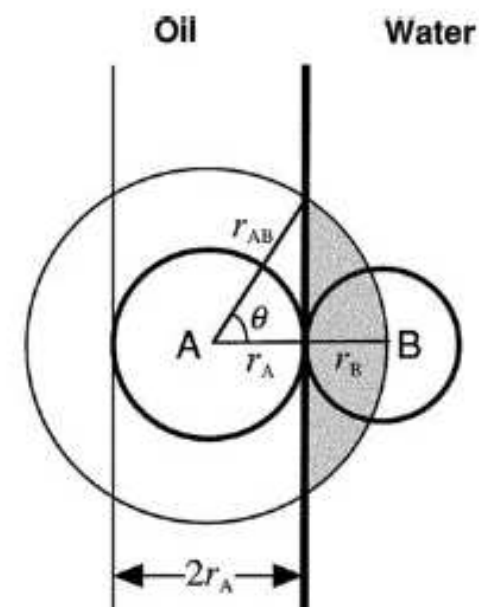
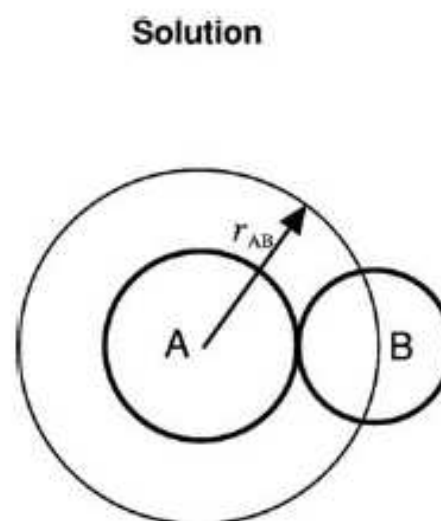
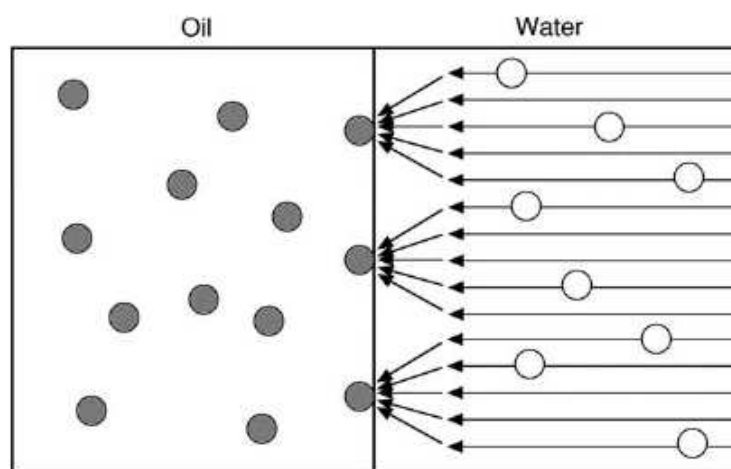


Гипотезы об электронной проводимости биологических объектов

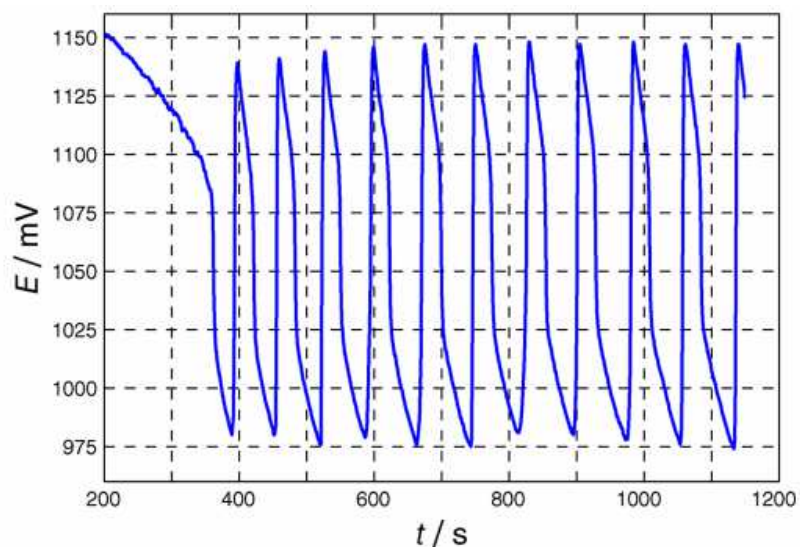
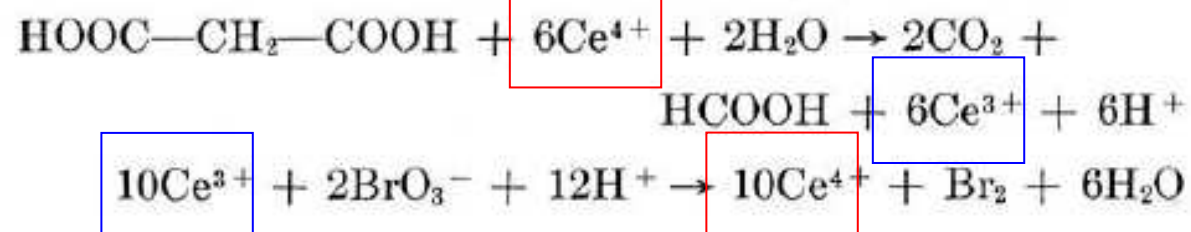


Реакции на границе несмешивающихся жидкостей

«Пионерская» работа *J. Electroanal. Chem* 1988, 244, 27



Колебательные реакции



**Борис Павлович
Белоусов
(1893-1970)**

Реакции с участием сольватированного электрона

См. лекции В.И.Фельдмана