

# Перенос электрона в растворах и на межфазных границах

**Все, о чем пойдет речь, относится к условиям быстрого диффузионного подвода!!**

Чем отличаются реакции в растворах и в газовой фазе

Соотношение Брэнстеда

Феноменологические соотношения

Теория Маркуса (введение)

Экспериментальная реализация «дальнего» переноса

## Различия реакций в газовой фазе и реакций переноса электрона в растворах

В растворах для переноса электрона **не требуются столкновения** – требуется сближение реагентов в пространстве + близость их энергий (принцип Франка-Кондона).

В растворах в результате реакции меняется расположение атомов не только в реагирующих частицах, но и в растворителе (**реорганизация полярного растворителя**).

В реакциях переноса электрона всегда участвуют заряженные частицы (либо реагенты, либо продукты, либо и те, и другие). Поэтому **неизбежны электростатические взаимодействия**.

Для реакций переноса электрона в растворах величину свободной энергии реакции можно определить из величин **равновесных потенциалов**.

## Соотношение Брэнстеда (1923):

линейная зависимость энергии активации от свободной энергии реакции

Только для серии однотипных реакций.

$$\Delta G^\ddagger = \text{const} + \alpha \Delta G_{\text{реакции}}$$

эмпирический параметр  
(коэффициент переноса/симметрии)

«химические» представления о сильных и слабых окислителях и восстановителях

Для реакций с переносом электрона

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G_{nэ} = -nF \Delta E_{\text{равн}}$$

(с точностью до работ подвода реагентов в зону реакции)

## Необъяснимо в рамках этой корреляции:

- почему скорости многих реакций зависят от ионной силы раствора;
- почему скорости многих реакций зависят от природы «фоновых» ионов;
- ..... <многочисленные более частные случаи>

$$k = (K_{\text{eq}}/K_{\text{eq}}^{\circ})^{\beta} k^{\circ} \quad (1)$$

where  $K_{\text{eq}}^{\circ}$  and  $k^{\circ}$  are the equilibrium and rate constants for a reference reaction, while  $K_{\text{eq}}$  and  $k$  are the equilibrium and rate constants for a related reaction where a substituent has affected the rate and equilibrium but not the mechanism. In terms of the free energy of activation for the reaction,  $G^{\ddagger}$ , and the standard free energy difference between reactants and products,  $\Delta G$ , equation (1) can be written

$$\Delta G^{\ddagger} = \beta \Delta \Delta G + \text{constant} \quad (2)$$

Where  $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{\circ}^{\ddagger}$ ,  $\Delta \Delta G = \Delta G - \Delta G_{\circ}$ , and  $G_{\circ}^{\ddagger}$  and  $\Delta G_{\circ}$  are the activation and standard free energies for the reference reaction, respectively. Equation (2) assumes that dynamical factors are the same in the series of reactions. (If the rate constant is written  $k = \kappa k_{\text{TST}}$ ,  $k_{\text{TST}}$  being the transition state theory rate constant, then equation (1) is equivalent to assuming that the transmission coefficient  $\kappa$  is the same for all reactions in the series.)

This expression applies to either of the equations

$$k_a/p = G_a(K_a q/p)^\alpha \quad (\text{for acid catalysis})$$

or

$$k_b/q = G_b(K_b p/q)^\beta \quad (\text{for base catalysis})$$

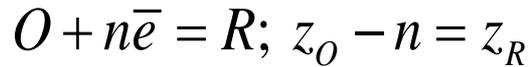
where  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $G_a$  and  $G_b$  are constant for a given reaction series,  $\alpha$  and  $\beta$  are called Brønsted exponents,  $k_a$  and  $k_b$  are *catalytic coefficients* (or rate coefficients of reactions whose rates depend on the concentrations of an acid or a base, respectively),  $K_a$  is the acid dissociation constant of the acid catalyst,  $p$  is the number of equivalent acidic protons in the acid, and  $q$  is the number of equivalent basic sites in its conjugate base. The second equation is the corresponding equation for a base catalyst.

### LINEAR GIBBS ENERGY RELATION

A linear correlation between the logarithm of a rate constant or equilibrium constant for one series of reactions with the logarithm of the rate constant or equilibrium constant for a related series of reactions. Typical examples of such relations (frequently still known as "linear free energy relations") are the *Brønsted relation*, and the Hammett  $\rho\sigma$  equation (see  $\sigma$ -value).

The name arises because the logarithm of an equilibrium constant (at constant temperature and pressure) is proportional to a standard Gibbs energy change, and the logarithm of a rate constant is a linear function of a Gibbs energy of activation.

## Гетерогенный перенос электрона



$$E = a + b \log i$$

← Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905

$$a = \frac{2.3RT}{F} \ln i_0; b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

Уравнение Батлера-Фольмера  
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение  
Аррениуса

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha nF \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right] \right\}$$

Перенапряжение:  $\eta = \Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = E - E_{\text{равн}}$

В условиях равновесия:

плотность  
тока  
обмена  $\rightarrow$

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} = nF \bar{k}^{1-\alpha} \bar{k}^{\alpha} c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

$$\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\bar{k}}{k} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}$$

Уравнение Нернста

$$\vec{i} = nF \bar{k} c_O \exp \left( -\frac{\alpha nF \Delta_p^M \varphi}{RT} \right)$$

$$\bar{i} = nF \bar{k} c_R \exp \left( \frac{\beta nF \Delta_p^M \varphi}{RT} \right)$$

Соотношение Брэнстеда:  
линейная зависимость энергии  
активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G_{\text{нэ}} = \alpha F \Delta_p^M \varphi$$

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

# Нобелевская лекция Р.А.Маркуса:

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf)

Обзор ( Р.А.Маркус, Н.Сутин)

*Biochimica et Biophysica Acta* 811 (1985) 265–322

## Принцип Франка-Кондона

Безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Время перехода электрона (порядка  $10^{-15}$  с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение ( $10^{-13}$  с).



Обобщенная координата - ориентация диполей растворителя и длины связей <sup>7</sup> в переходном состоянии

## Теория Маркуса (1956)

$$U_{H/K}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{H/K})^2 + U_{H/K}^0$$

Параболические термы  
начального/конечного  
состояний с одинаковой  
крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации,  $Q_1$  и  $Q_2$  – координаты минимумов  $U_H$  и  $U_K$

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2 \quad \text{Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

Перенапряжение

Работы  
подвода

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

$$-F\eta - W_H + W_K$$

коэффициент переноса

$$W_{\text{подвода}} + \Delta E_{\text{равн}}$$

# Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2$$

Внутрисферная энергия реорганизации

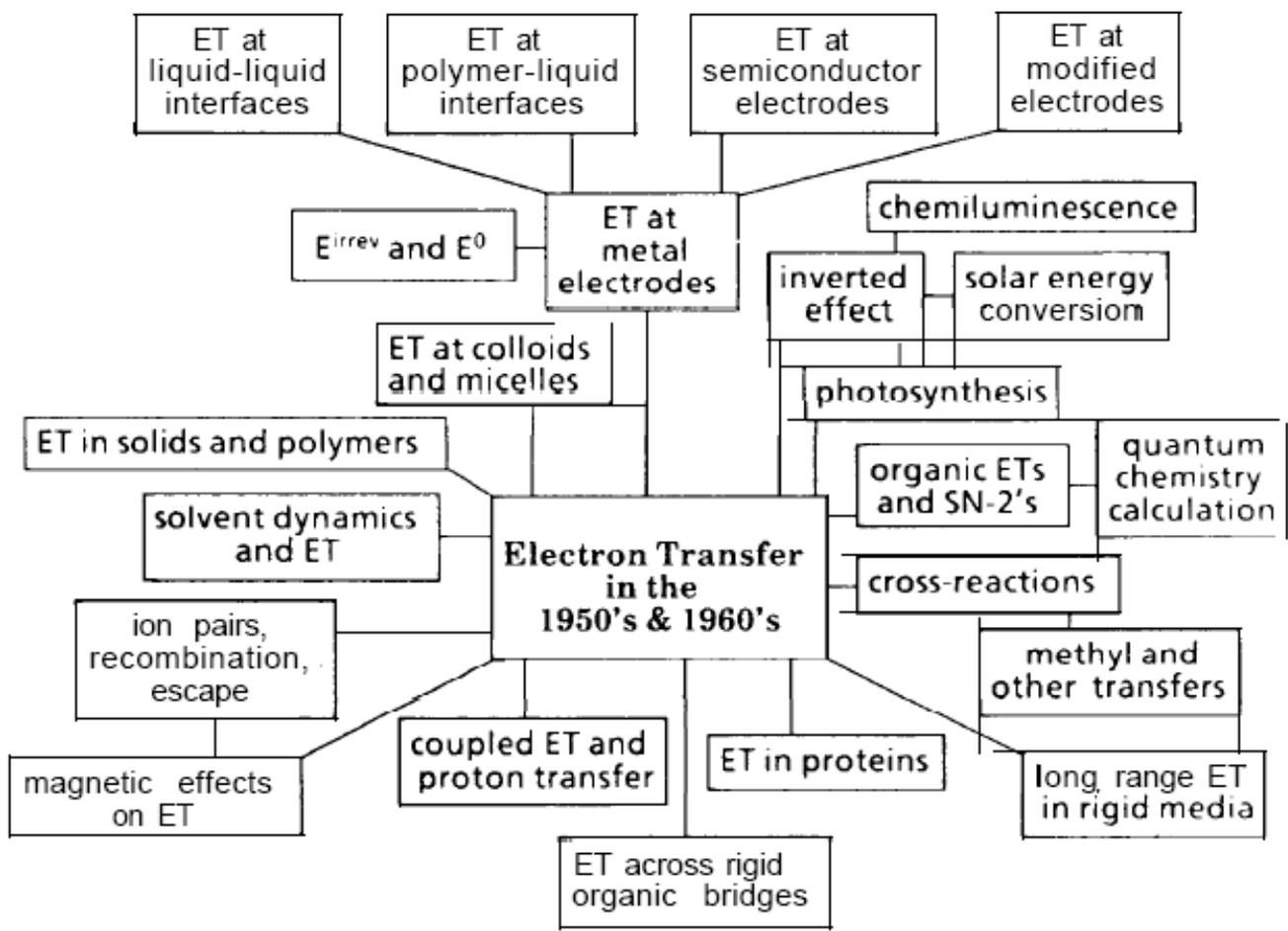
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

*Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных*

# ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT

Nobel Lecture, December 8, 1992

Рудольф А. Маркус



R.A.Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966; 979.

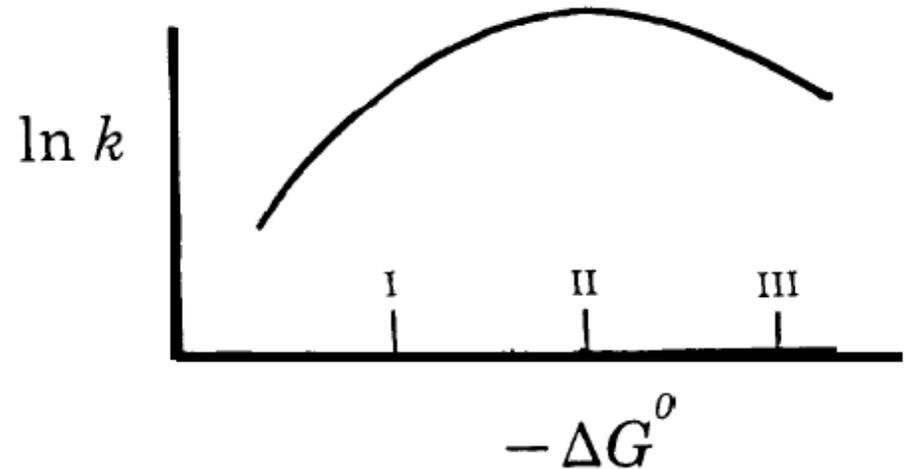
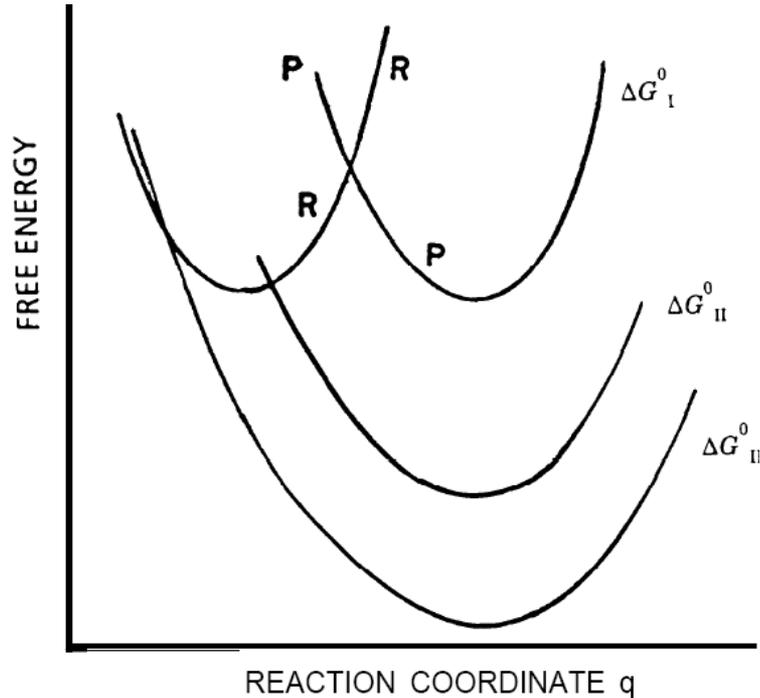
R.A.Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta* 811 (1985) 265-322

## Прогнозы (~1960)

\* Соотношение для констант скорости реакций электронного обмена и «перекрестной» реакции

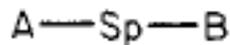
\* Инвертированная область

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2$$

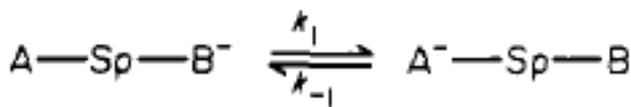
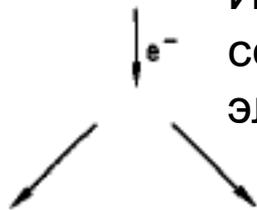


\* Эффект растворителя

\* Соотношение для констант скорости электронного обмена и электродной реакции



Импульс 30 пс,  
сольватированные  
электроны

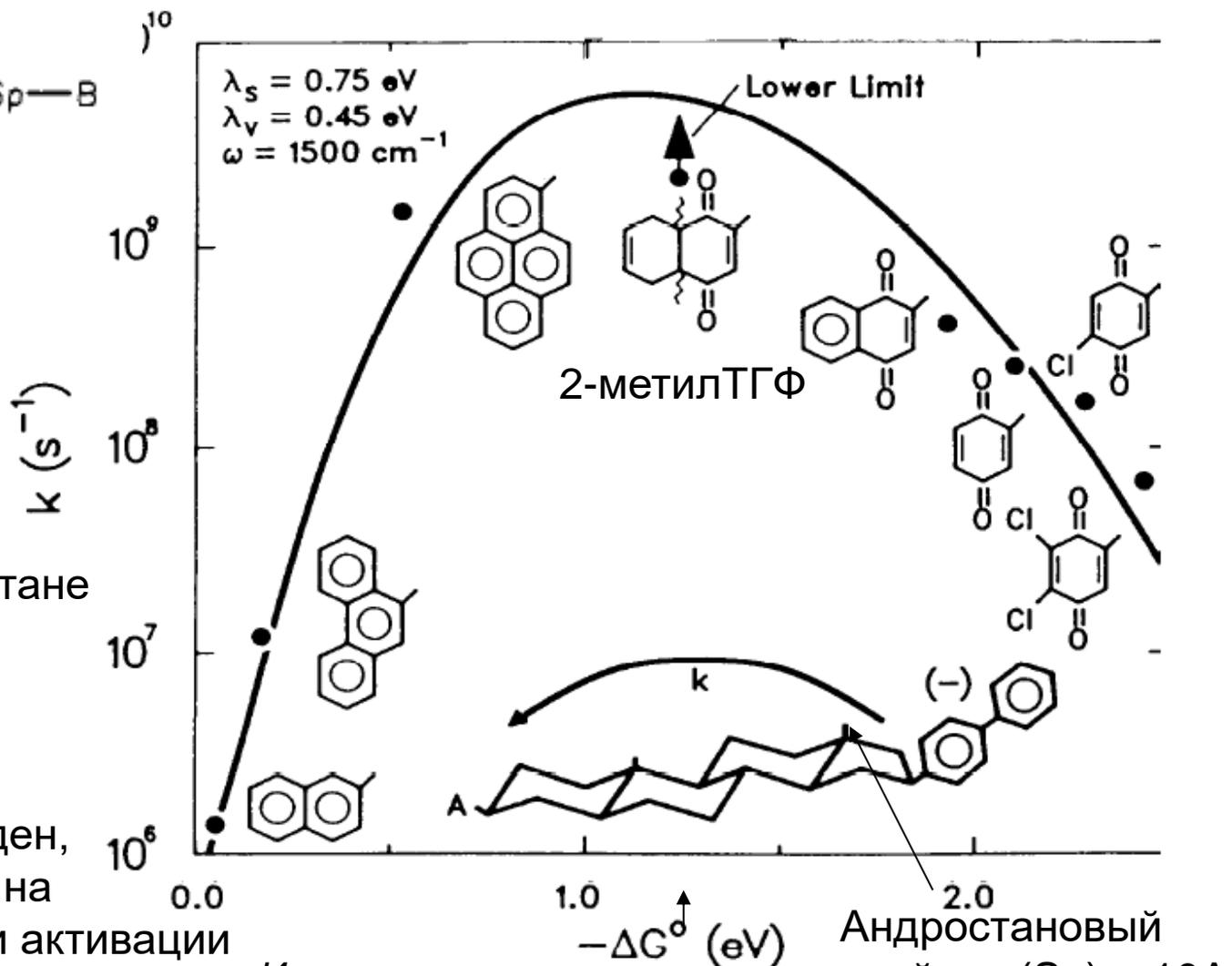


+ эксперименты с  
молекулами A-Sp и  
B-Sp

+ эксперименты в  
стеклах

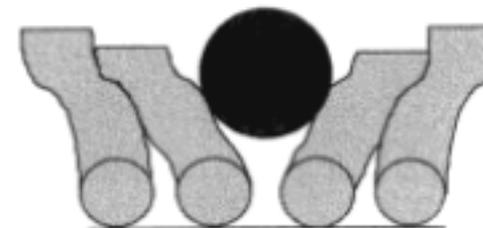
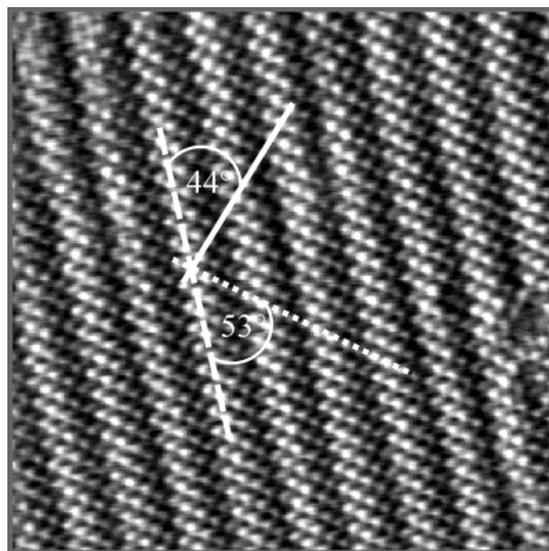
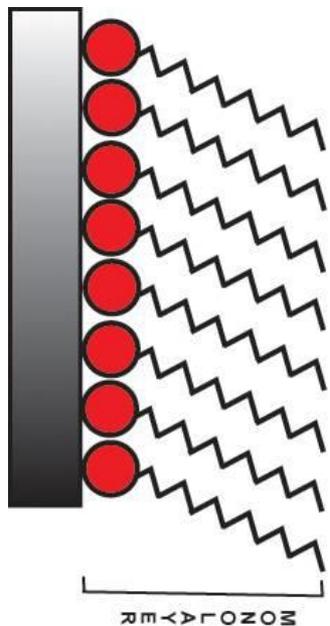
+ эксперименты в октане

!! Прогноз подтвержден,  
хотя основан только на  
зависимости энергии активации  
от свободной энергии.

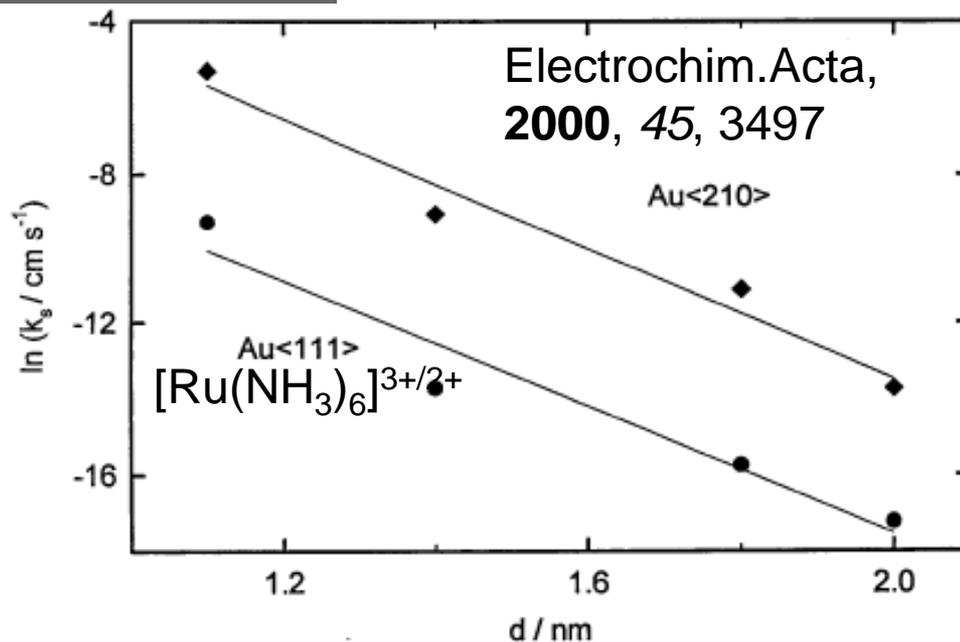


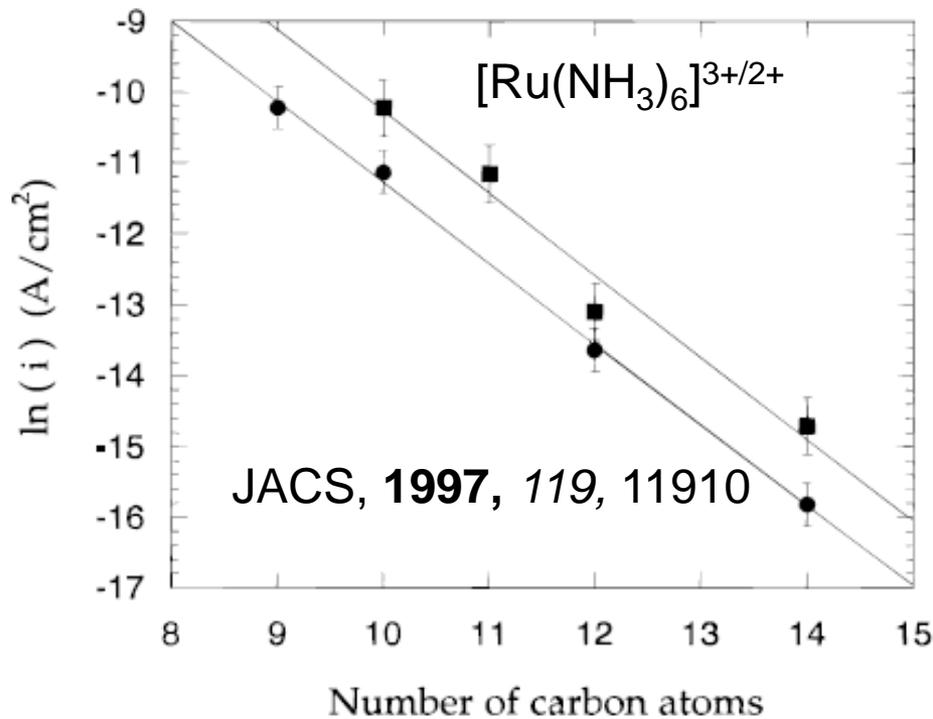
Из электрохимических  
данных

# «Сепараторы» для варьирования расстояния гетерогенного переноса электрона – концевые алкилтиолы



Проницаемость зависит от длины цепи, природы концевой группы, кристаллографии подложки.





## Принципиальные результаты:

$$H_{\text{DA}}^2(d) = H_{\text{DA}}^2(d=0) \exp(-\beta d)$$

зависимость электронного перекрывания от расстояния;  $0.9-1.3 \text{ \AA}^{-1}$

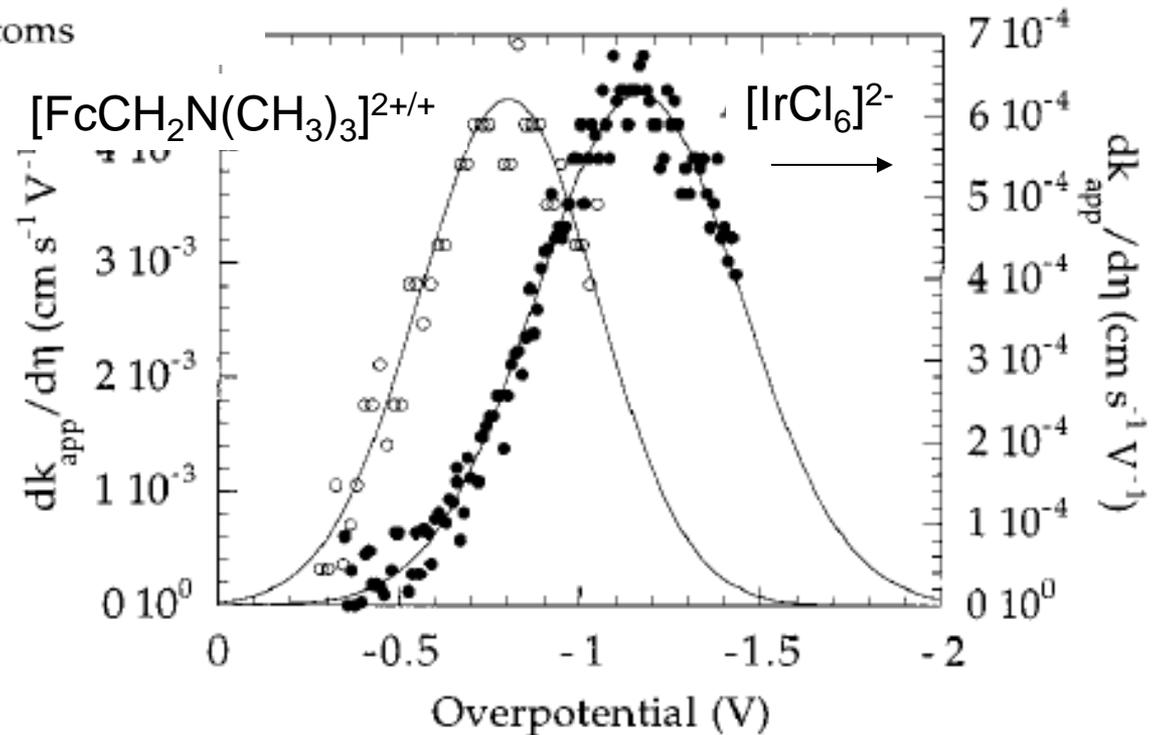
выход в инвертированную область.

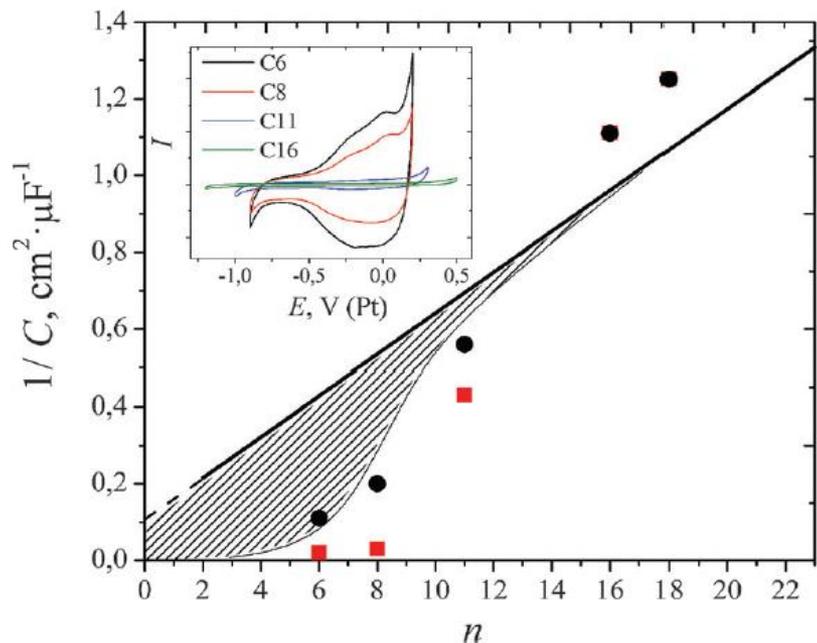
$dk_{\text{app}}/d\eta$  включает сомножители:

$$(4\pi^2/h) \rho H_d^2 (4\pi\lambda kT)^{-1/2}$$

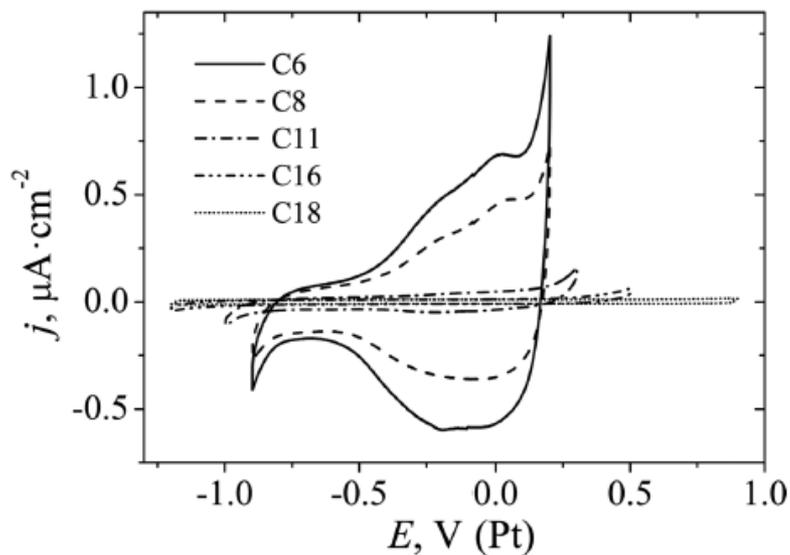
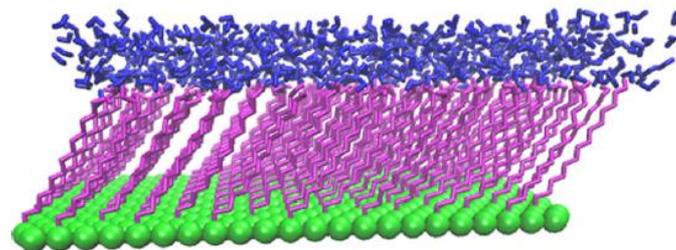
(предполагается независимым от потенциала) и

$$\exp[-(\lambda - e\eta)^2/4\lambda kT]$$

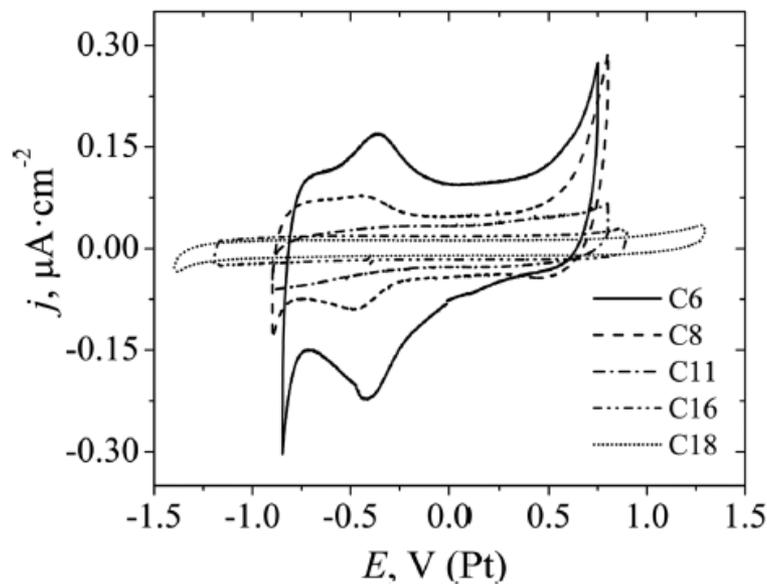




Тиольные слои устойчивы в водных средах, умеренно устойчивы в ионных жидкостях (RTIL), неустойчивы в органических растворителях.



Большие катионы RTIL



Большие анионы RTIL

# «Пришитые» реагенты

