

# Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 5.

Статический и динамический эффекты растворителя

Вязкие растворители, системы с вязкообразователями

Необходимые поправки, связанные со строением реакционного слоя

Искусственные реакционные слои с варьируемым расстоянием переноса

## Литература

A.M.Kuznetsov, Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology, Gordon & Breach, Reading, 1995

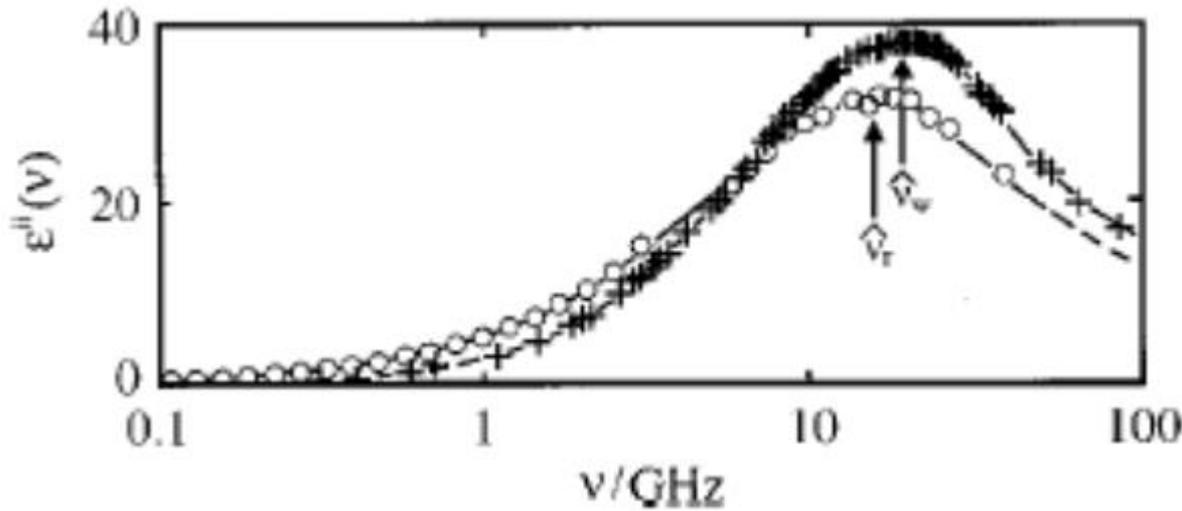
A.M.Kuznetsov, Charge transfer in chemical reactions kinetics, Press polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997

A.M.Kuznetsov, J. Ulstrup , Electron Transfer in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (UK), 1999

A.M.Kuznetsov, Stochastic and dynamic views of chemical reaction kinetics in solutions, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1999

Мнимая часть  
диэлектрического спектра

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$



$$\frac{d}{d\omega} \left[ \omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] = 0$$

Дебаевское время  
релаксации

Время продольной  
релаксации

$$\tau_L = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_S} \tau_D$$

$$\frac{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}$$

$$\tau_D = \frac{4\pi\eta r^3}{k_B T}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

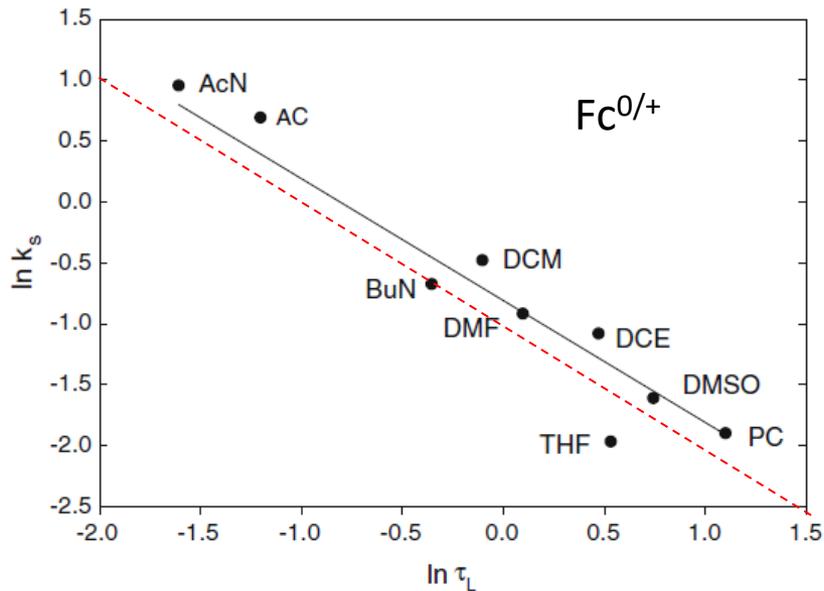
$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left( \frac{\nu_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + \nu_{\text{п}}^2 \lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

Вязкость, мПа\*с

solvent

relative permittivity

static  $\epsilon_s$  optical<sup>a</sup>  $\epsilon_{op}$



|                               |                                     |       |        |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|--------|
| 0.89                          | water (W)                           | 78.3  | 1.7756 |
| <b>alcohols</b>               |                                     |       |        |
| 0.545                         | methanol (MeOH)                     | 32.7  | 1.7596 |
|                               | ethanol (EtOH)                      | 24.6  | 1.8480 |
|                               | 1-propanol (PrOH)                   | 20.3  | 1.9146 |
| <b>amides</b>                 |                                     |       |        |
|                               | formamide (F)                       | 111.0 | 2.0932 |
|                               | <i>N</i> -methylformamide (NMF)     | 182.4 | 2.0449 |
| 0.802                         | <i>N,N</i> -dimethylformamide (DMF) | 36.7  | 2.0398 |
| 0.88                          | <i>N,N</i> -dimethylacetamide (DMA) | 37.8  | 2.0609 |
| <b>nitriles</b>               |                                     |       |        |
| 0.340                         | acetonitrile (AN)                   | 37.5  | 1.7999 |
| 0.41                          | propionitrile (PN)                  | 29.6  | 1.8594 |
| 0.57                          | butyronitrile (BuN)                 | 22.7  | 1.9099 |
|                               | benzonitrile (BzN)                  | 25.2  | 2.3284 |
| <b>other aprotic solvents</b> |                                     |       |        |
| 0.325                         | acetone (AC)                        | 20.7  | 1.8387 |
| 1.996                         | dimethyl sulfoxide (DMSO)           | 46.7  | 2.1824 |
|                               | hexamethylphosphoramide (HMPA)      | 30.0  | 2.1228 |
|                               | nitrobenzene (NB)                   | 34.8  | 2.4025 |
|                               | nitromethane (NM)                   | 35.8  | 1.9033 |
|                               | <i>N</i> -methylpyrrolidinone (NMP) | 32.2  | 2.1550 |
|                               | propylene carbonate (PC)            | 66.1  | 2.0190 |
|                               | tetramethylurea (TMU)               | 23.1  | 2.1005 |
| 0.48                          | THF                                 | 7.6   | 1.97   |

Сахарный (sucrose)

сироп

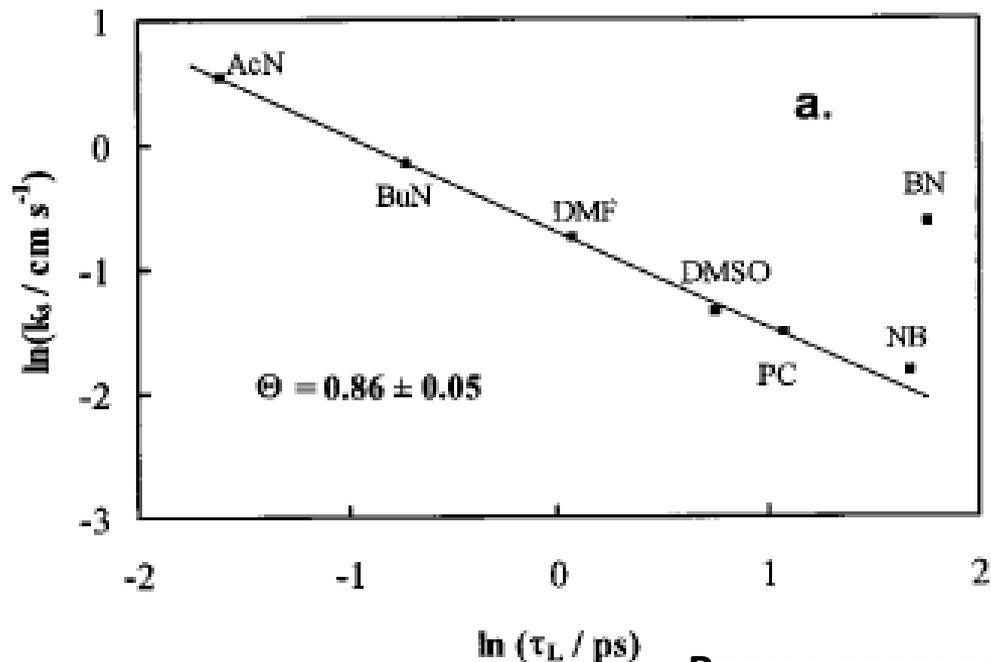
относительная

| $c(\text{suc}), \text{M}$ | $\bar{\eta}$ | $\epsilon_s$ | $\epsilon_{op}$ | $\gamma$ | $\tau_L \cdot 10^{13}$ |
|---------------------------|--------------|--------------|-----------------|----------|------------------------|
| 0                         | 1            | 78.5         | 1.78            | 0.549    | 1.887                  |
| 0.117                     | 1.111        | 76.8         | 1.79            | 0.546    | 2.154                  |
| 0.234                     | 1.241        | 76.4         | 1.81            | 0.539    | 2.447                  |
| 0.467                     | 1.582        | 74.9         | 1.83            | 0.533    | 3.215                  |
| 0.701                     | 2.079        | 73.0         | 1.87            | 0.521    | 4.432                  |
| 1.17                      | 4.057        | 68.5         | 1.94            | 0.501    | 9.56                   |

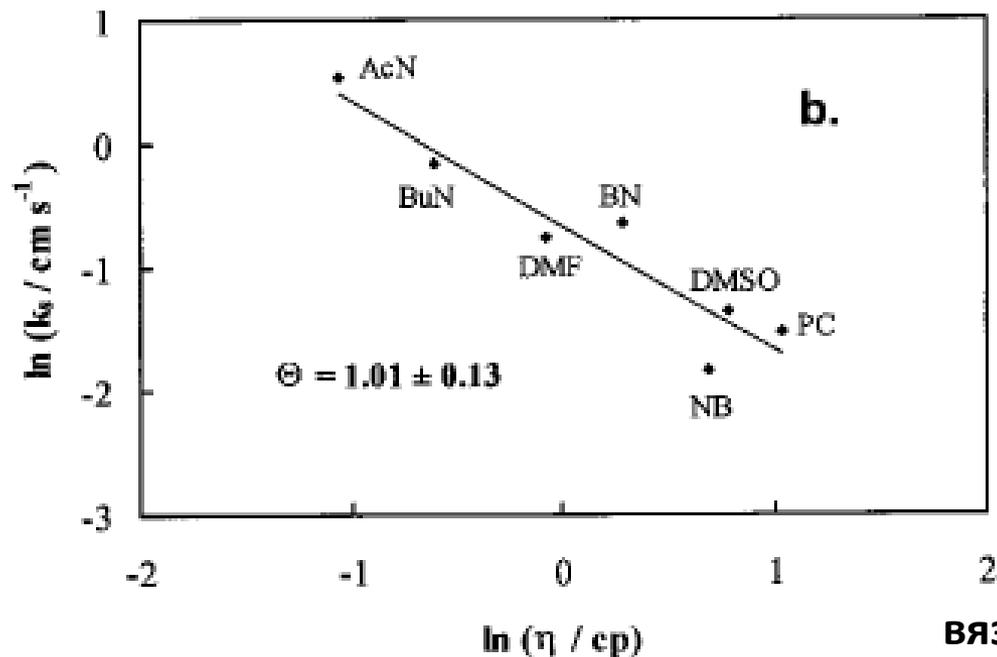


**Вязкообразующие добавки**

(не меняется сольватное окружение реагента)



Время релаксации



ВЯЗКОСТЬ

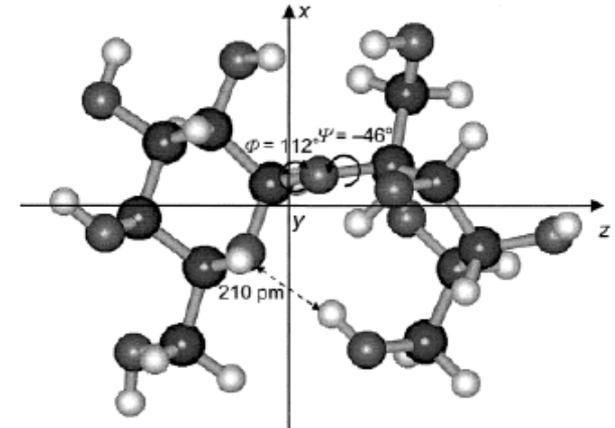
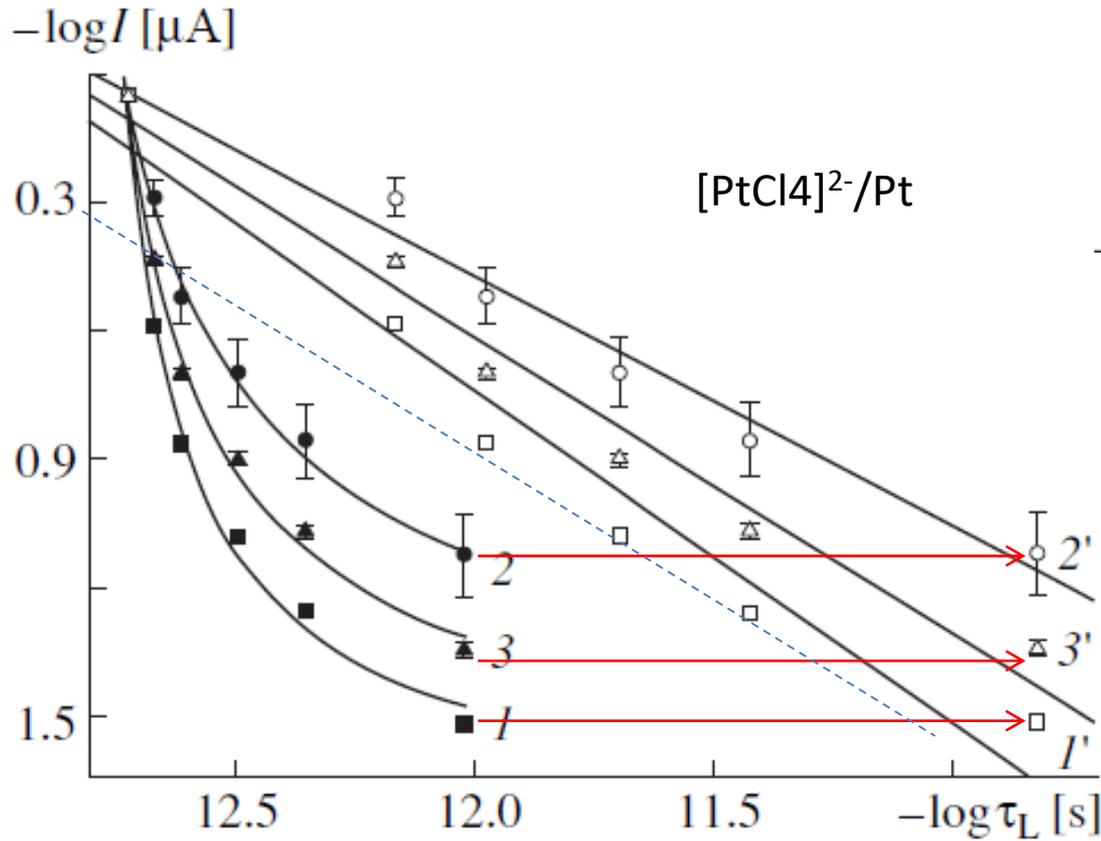
В константе скорости от растворителя зависят  $\lambda$ , и  $\omega_{\text{эфф}}$  – адиабатический (adiabatic) перенос электрона: сильное перекрытие, трансмиссионный коэффициент = 1.

$$A_{\text{II}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$i = \text{const} \frac{1}{\tau^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

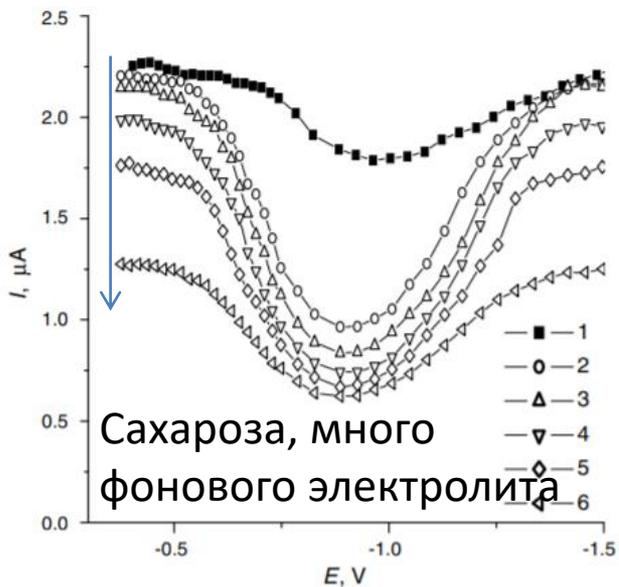
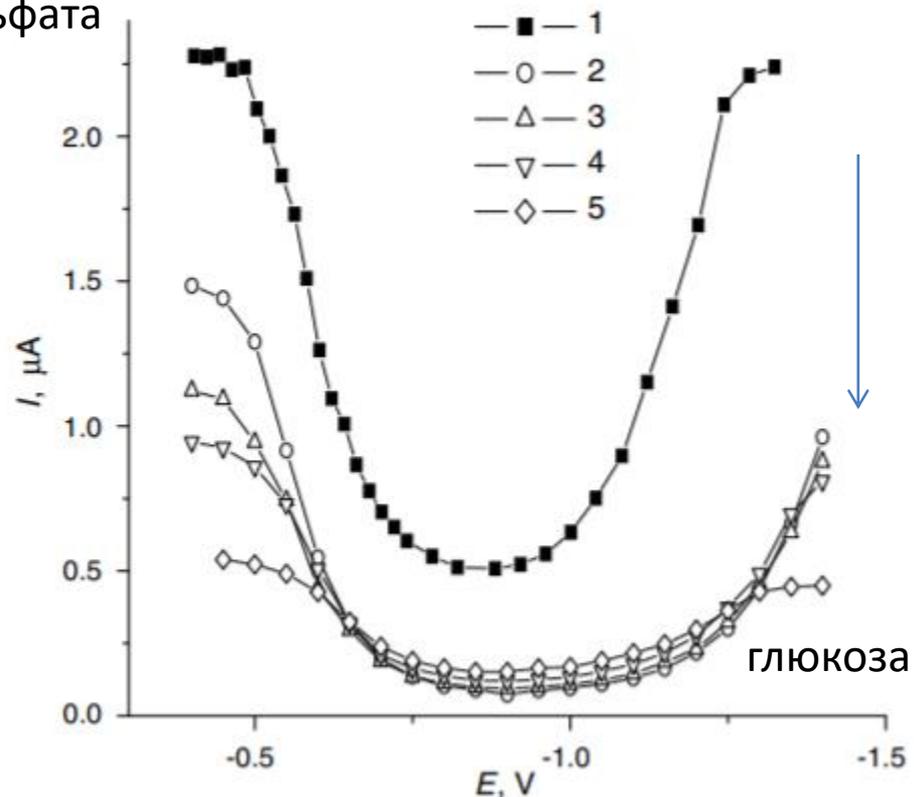
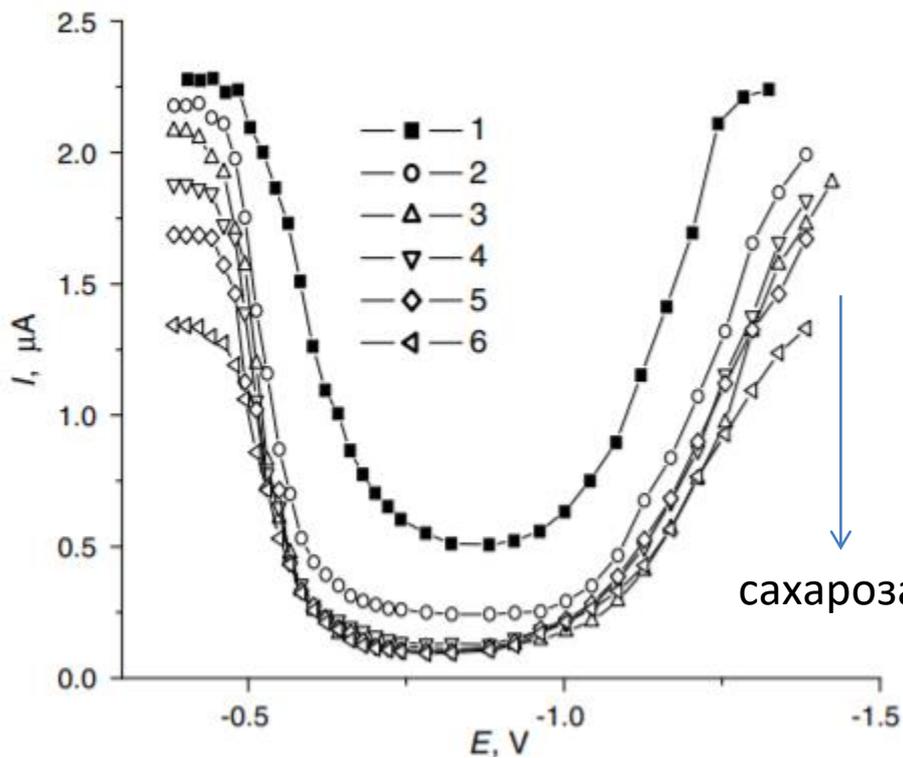
«степень неадиабатичности»  
- 1?

| Bulk solution              |              | Reaction layer              |               | $\gamma/\gamma'$ | $\tau_L \cdot 10^{13}, \text{ s}$ | $\tau'_L \cdot 10^{13}, \text{ s}$ |
|----------------------------|--------------|-----------------------------|---------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $c(\text{suc}), \text{ M}$ | $\bar{\eta}$ | $c'(\text{suc}), \text{ M}$ | $\bar{\eta}'$ |                  |                                   |                                    |
| 0                          | 1            | 0                           | 1             | 0.549            | 1.89                              | 1.89                               |
| 0.117                      | 1.11         | 1.38                        | 6.16          | 0.546/0.498      | 2.15                              | 12.0                               |
| 0.234                      | 1.24         | 1.61                        | 9.67          | 0.539/0.487      | 2.44                              | 19.1                               |
| 0.467                      | 1.58         | 1.91                        | 18.6          | 0.533/0.476      | 3.21                              | 37.9                               |
| 0.701                      | 2.08         | 2.17                        | 35.3          | 0.521/0.469      | 4.43                              | 75.5                               |
| 1.17                       | 4.06         | 2.66                        | 147           | 0.501/0.454      | 9.56                              | 347                                |

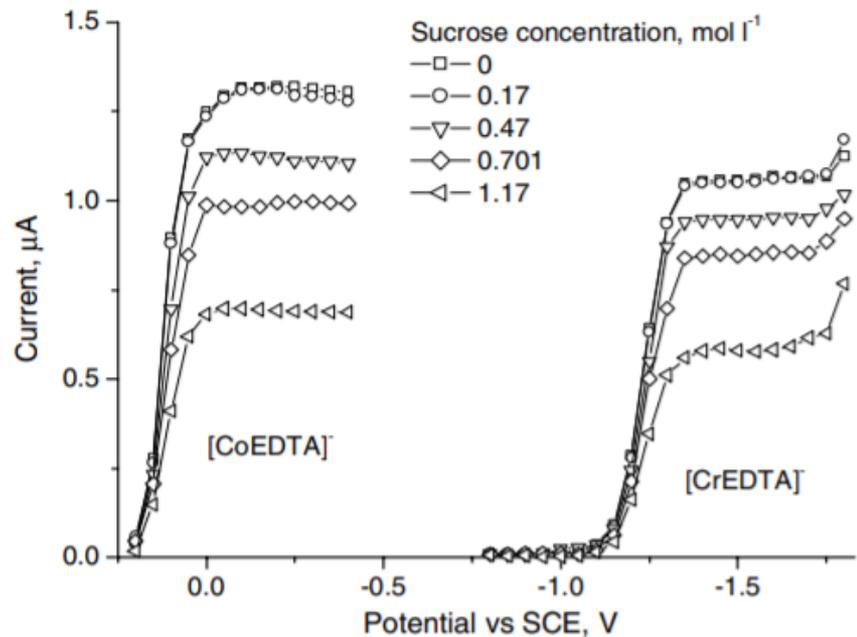
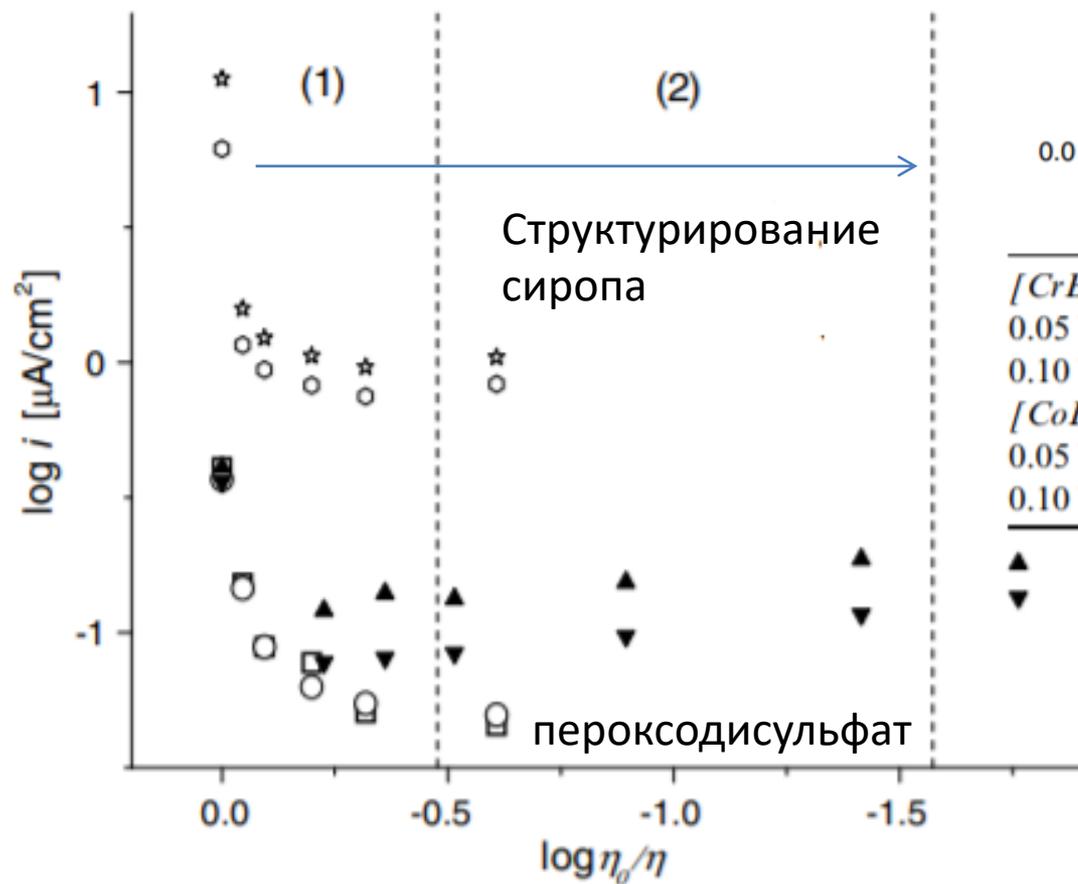
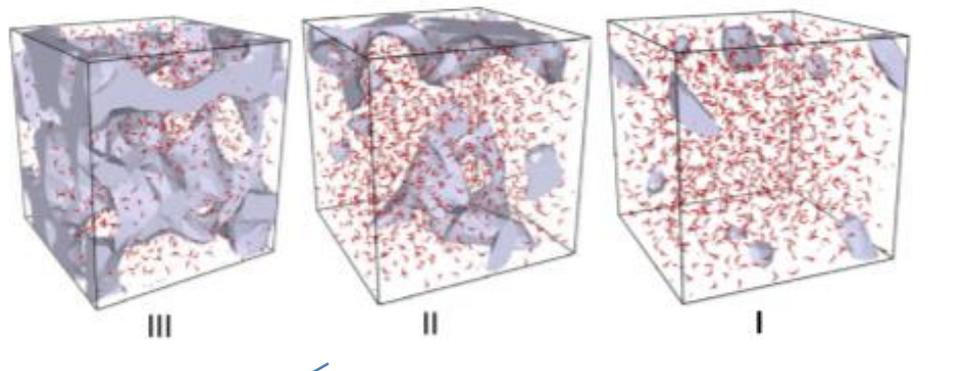


Если учесть адсорбцию сахарозы, в реакционном слое вязкость выше, чем в объеме

# Восстановление пероксодисульфата



| $c$ (glucose) M | $c^*$ (glucose) M | $\eta^a$ mPa s | $\eta^{*a}$ mPa s  | $\epsilon_\infty^a$ | $\epsilon_\infty^{*a}$ | $\epsilon_s^b$ | $\epsilon_s^{*b}$ |
|-----------------|-------------------|----------------|--------------------|---------------------|------------------------|----------------|-------------------|
| 1               | 3.0               | 1.7            | 7.8                |                     |                        |                |                   |
| 1.5             | 3.7               | 2.3            | 17                 | 1.88                | 2.04                   | 72             | 62                |
| 2               | 4.3               | 3.3            | 37                 | 1.91                | 2.07                   | 69.9           | 59                |
| 3               | 5.4               | 7.8            | 207 <sup>c</sup>   | 1.98                | 2.12                   | 65.2           | 52                |
| 4               | 6.3               | 26.0           | 1285 <sup>c</sup>  | 2.05                | 2.22                   | 60.5           | 46 <sup>d</sup>   |
| 4.7             | 7.6               | 58.0           | $3 \times 10^{5c}$ | 2.10                | 2.31                   | 55.5           | 30 <sup>d</sup>   |



|                             |           |           |       |
|-----------------------------|-----------|-----------|-------|
| <i>[CrEDTA]<sup>-</sup></i> |           |           |       |
| 0.05 V                      | 0.30–0.35 | 0.80–0.90 | ~0.65 |
| 0.10 V                      | 0.30–0.35 | 0.75–0.85 | ~0.6  |
| <i>[CoEDTA]<sup>-</sup></i> |           |           |       |
| 0.05 V                      | 0.35–0.45 | 0.25–0.30 | ~0.2  |
| 0.10 V                      | 0.55–0.65 | 0.50–0.55 | ~0.4  |

Без исправлений

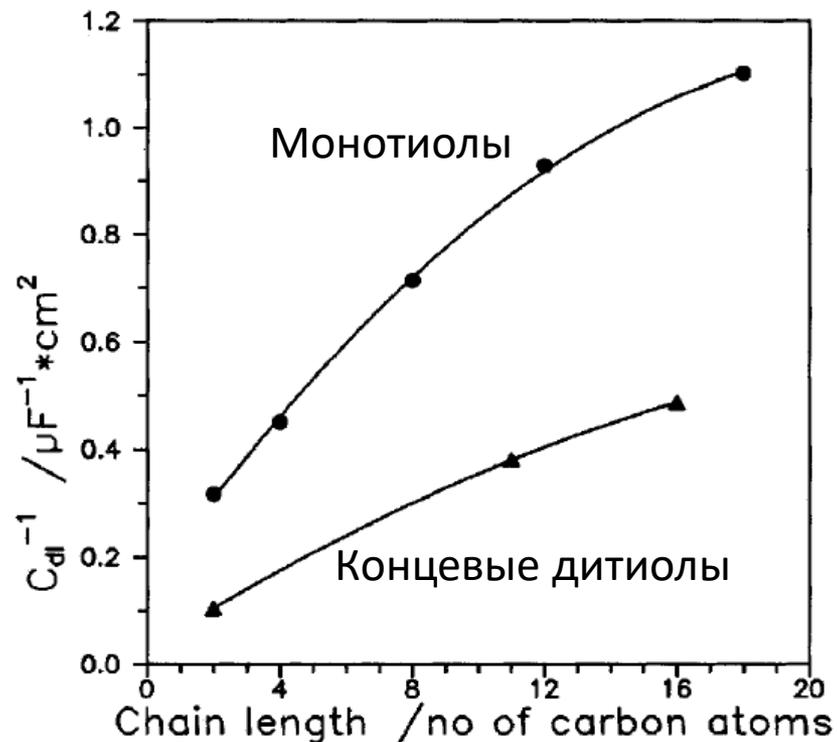
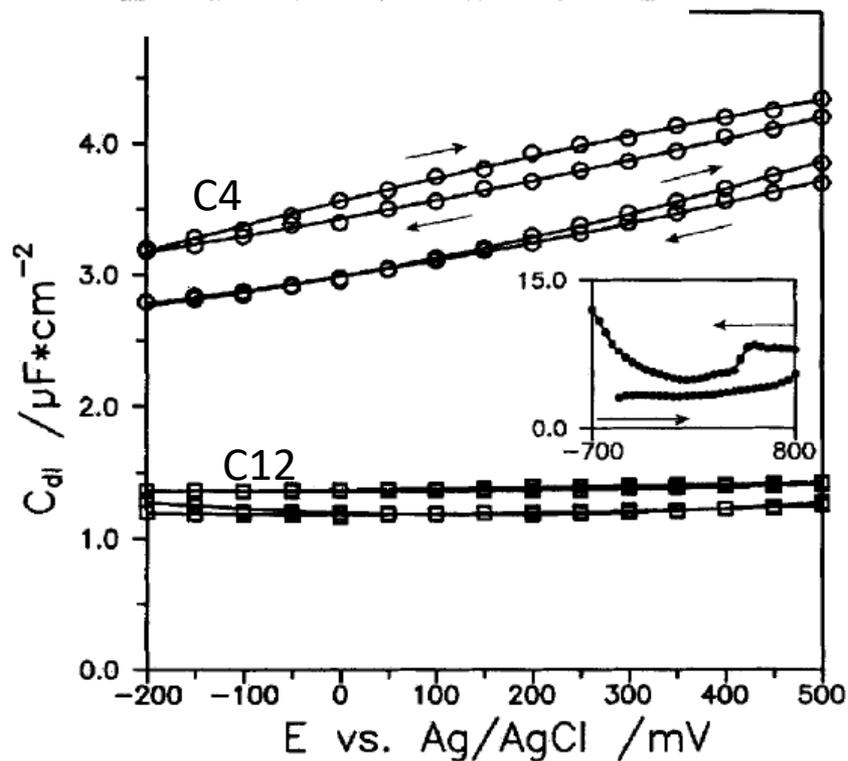
Исправление на пси-прим эффект

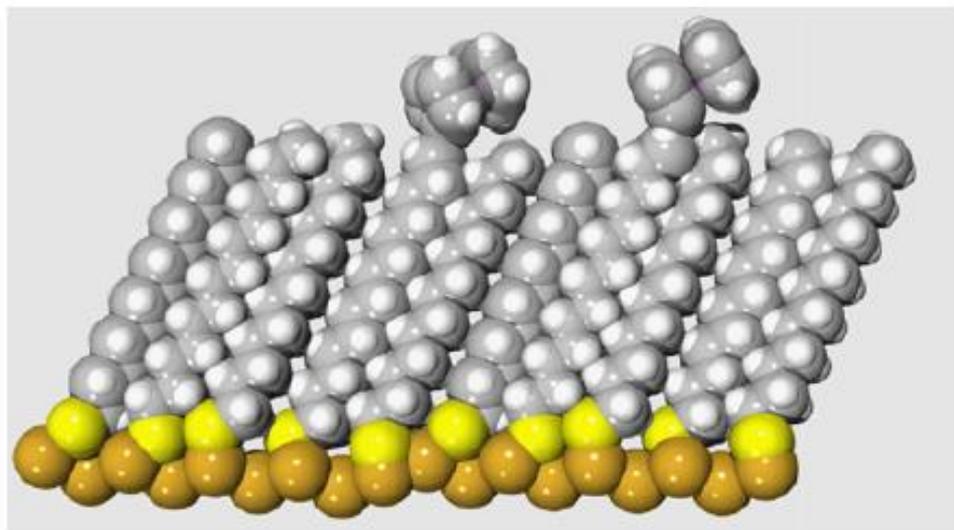
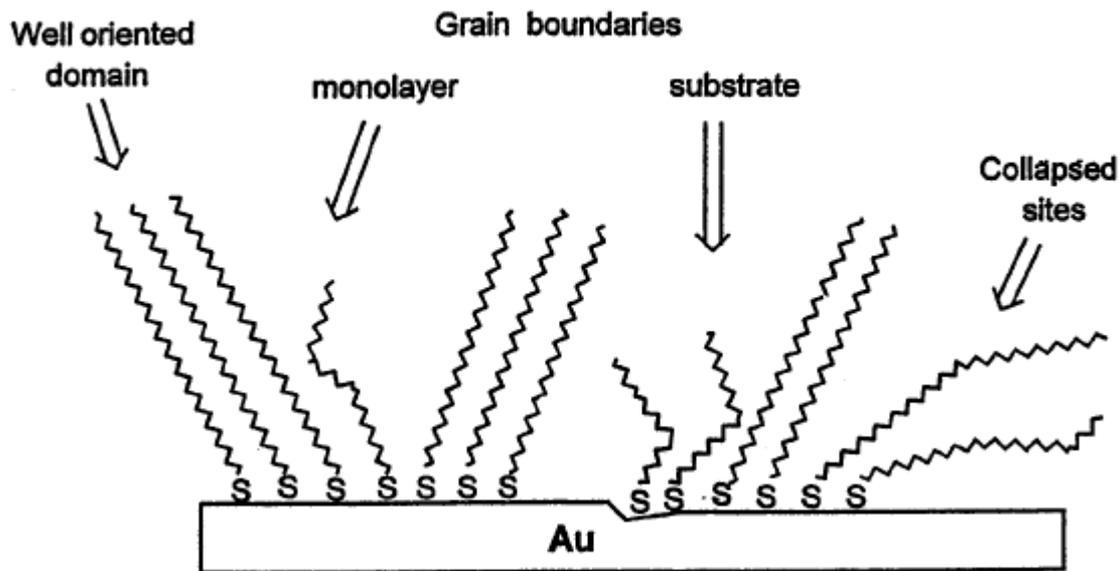
Исправленная вязкость

| Compound   | $C_{dl}$ , $\mu F/cm^2$ |
|--|-------------------------|
| Au, unmodified                                       | 24.6                    |
| HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                  | 3.15                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>  | 2.22                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>  | 1.41                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub> | 1.13                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH               | 9.86                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -OH              | 2.45                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -OH              | 2.20                    |
| HS-CH <sub>2</sub> -COOH                             | 15.3                    |
| HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH             | 11.5                    |
| HS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>    | 7.00                    |

Тиолы – создание барьерных слоев

(если слои при любой длине были бы полностью упорядочены, зависимость  $C^{-1}$  от длины была бы линейной)

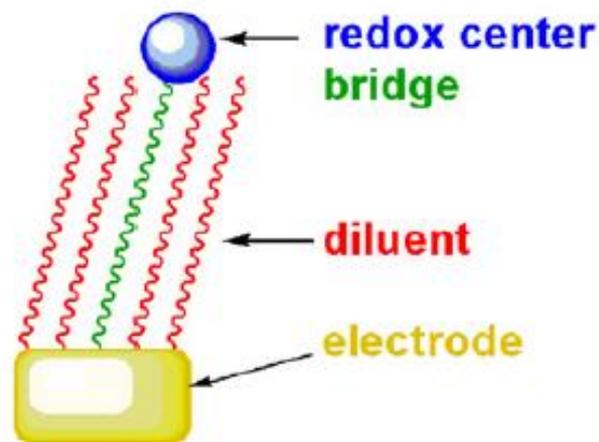
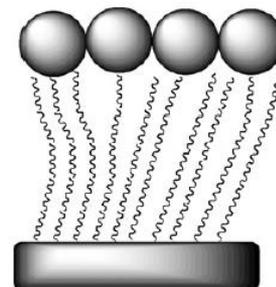


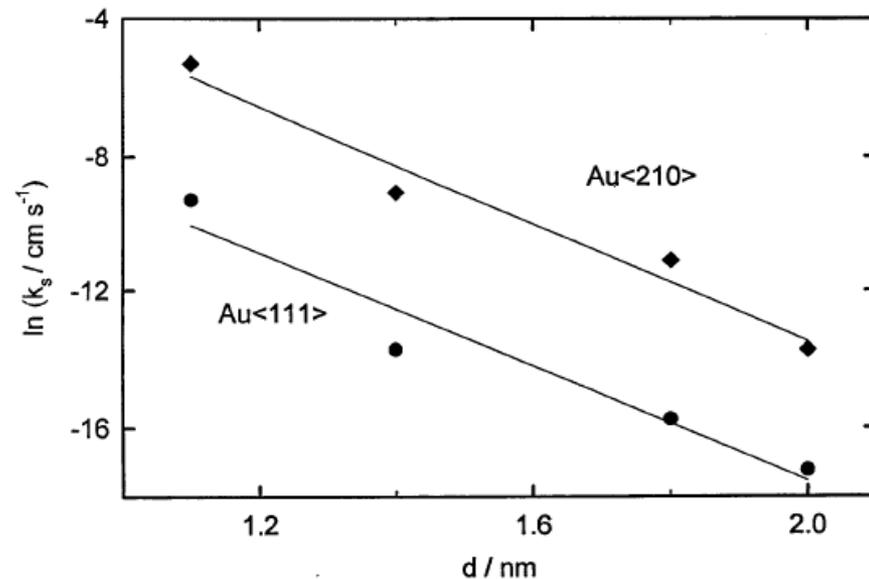
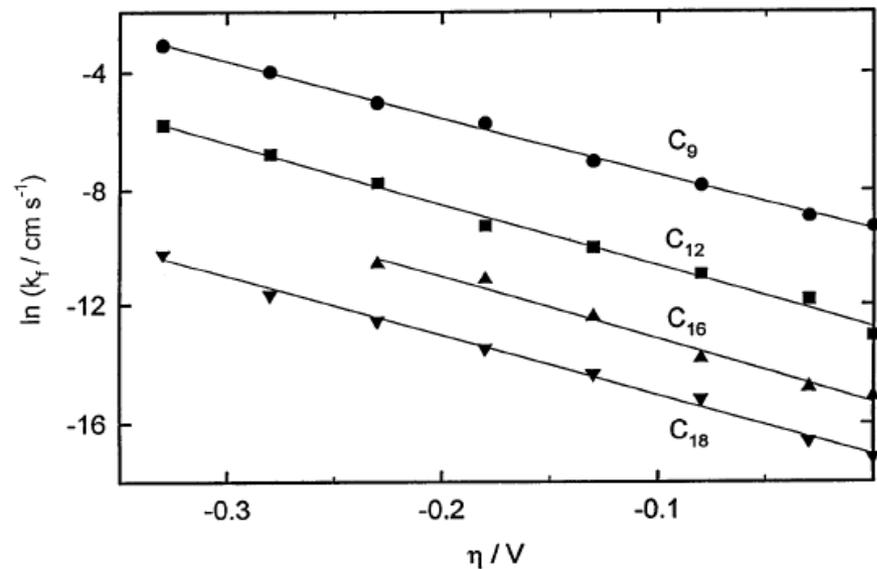


Пришивка реагента  
(борьба с дефектами)

но возникает проблема  
взаимодействия соседей,

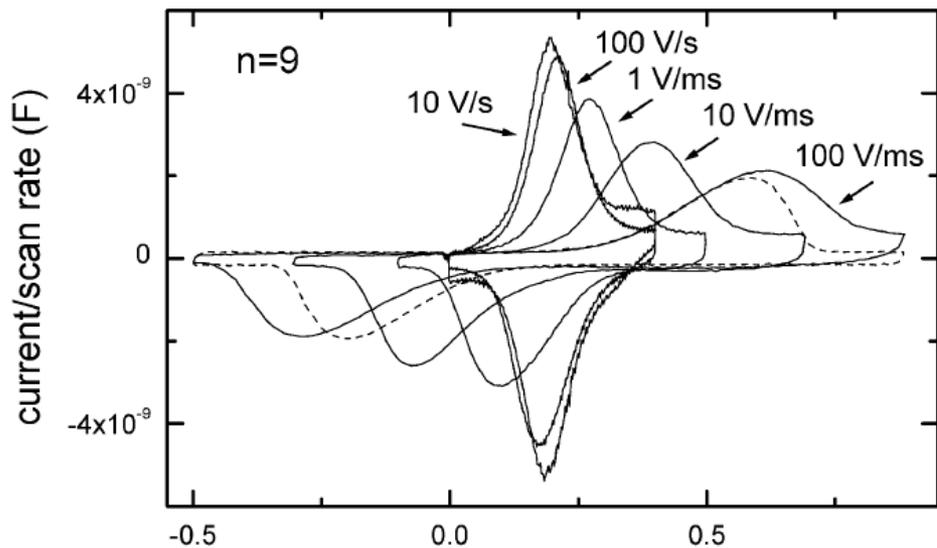
приходится «разбавлять»  
слой



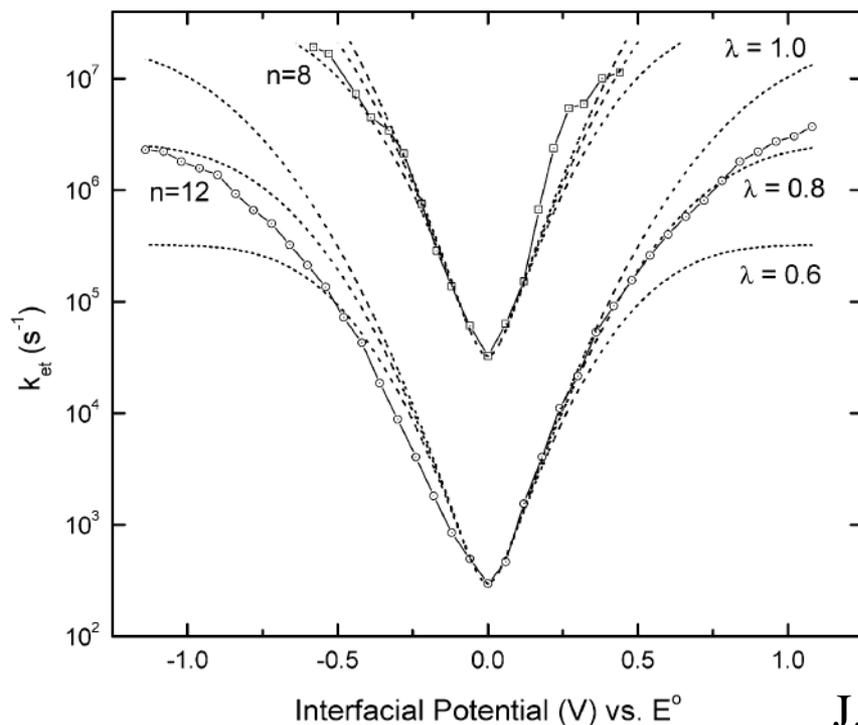


Kinetic parameters for the  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  electron transfer reaction through SAM modified Au single crystal electrodes

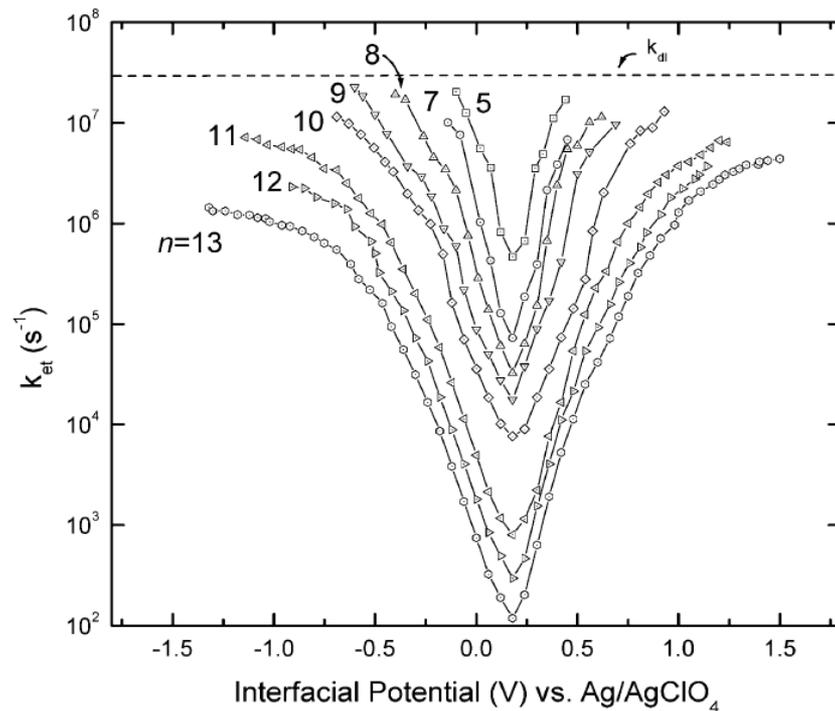
| SAM             | Au(111)                |           | Au(210)                |          | Hg                      |           |
|-----------------|------------------------|-----------|------------------------|----------|-------------------------|-----------|
|                 | $k_s/\text{cm s}^{-1}$ | $\alpha$  | $k_s/\text{cm s}^{-1}$ | $\alpha$ | $k_s/\text{cm s}^{-1}$  | $\alpha$  |
| C9              | $9.21 \times 10^{-5}$  | 0.48      | $9.35 \times 10^{-5}$  | 0.49     | –                       | –         |
| C12             | $1.08 \times 10^{-6}$  | 0.57      | $2.13 \times 10^{-6}$  | 0.55     | –                       | –         |
| C16             | $1.44 \times 10^{-7}$  | 0.51      | $2.75 \times 10^{-7}$  | 0.55     | –                       | –         |
| C18             | $3.28 \times 10^{-8}$  | 0.49      | $3.58 \times 10^{-8}$  | 0.52     | $3 \times 10^{-13}$ [8] | –         |
| Bare polycr. Au | 1.0 [24], 1.8 [25]     | 0.51 [24] | –                      | –        | $0.35 (2.0)^a$ [27]     | 0.65 [27] |



Applied potential (V) vs. Ag/AgClO<sub>4</sub>

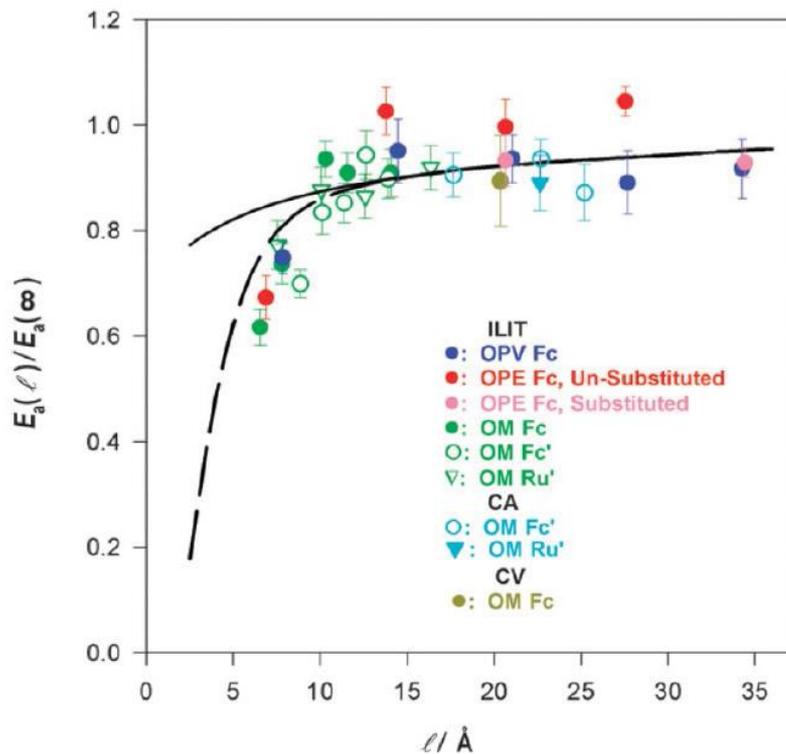


Пришитый ферроцен



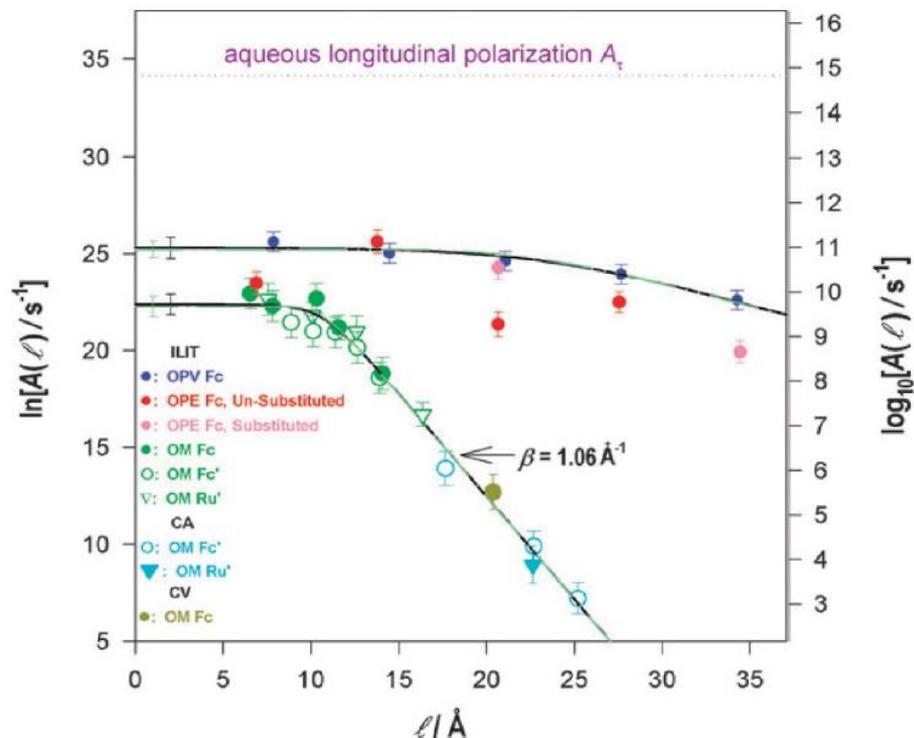
Сравнение с теорией для  
разных энергий реоргани-  
зации

# Энергия активации

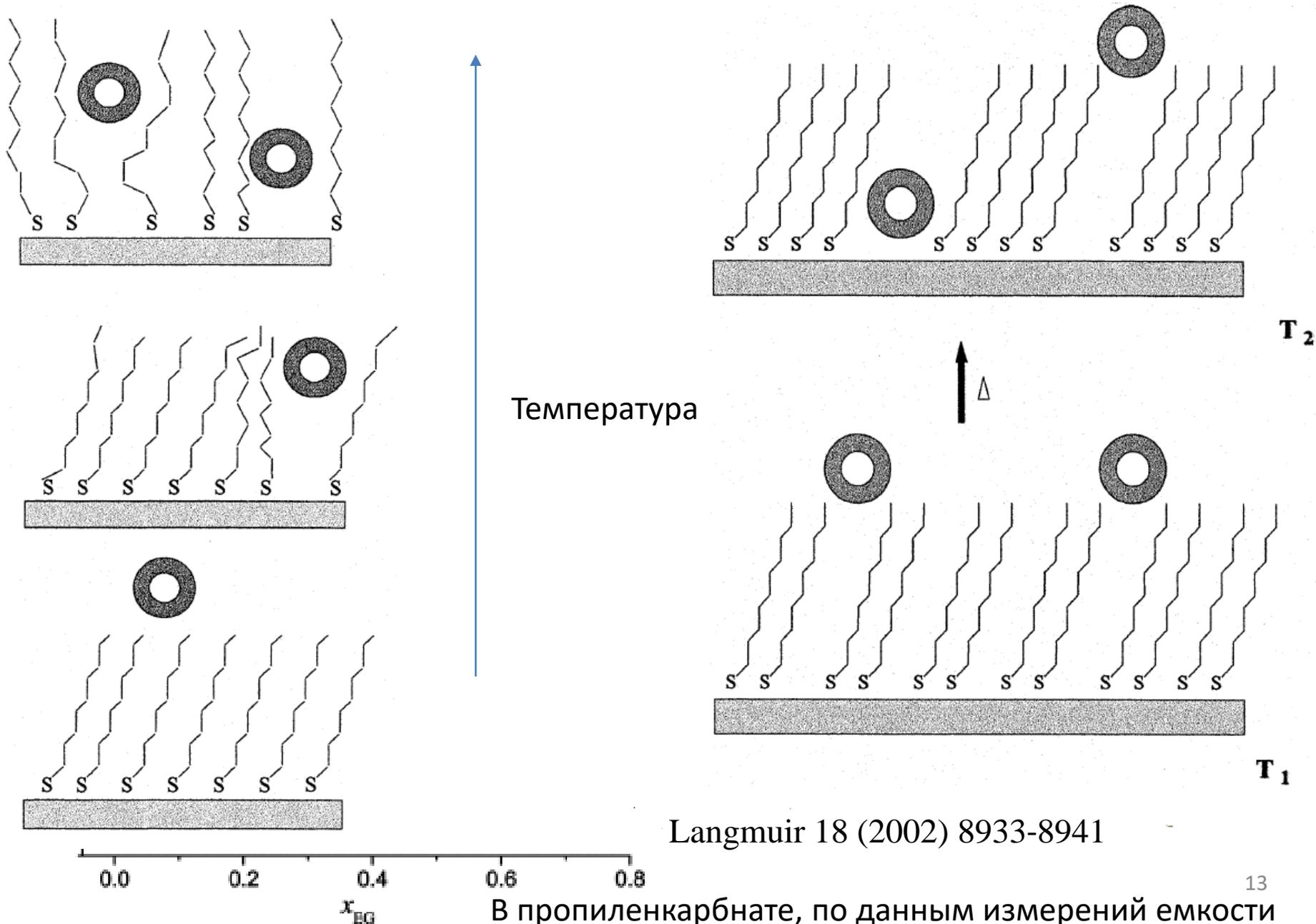


Тенденция соответствует Маркусу (реорганизация растворителя)

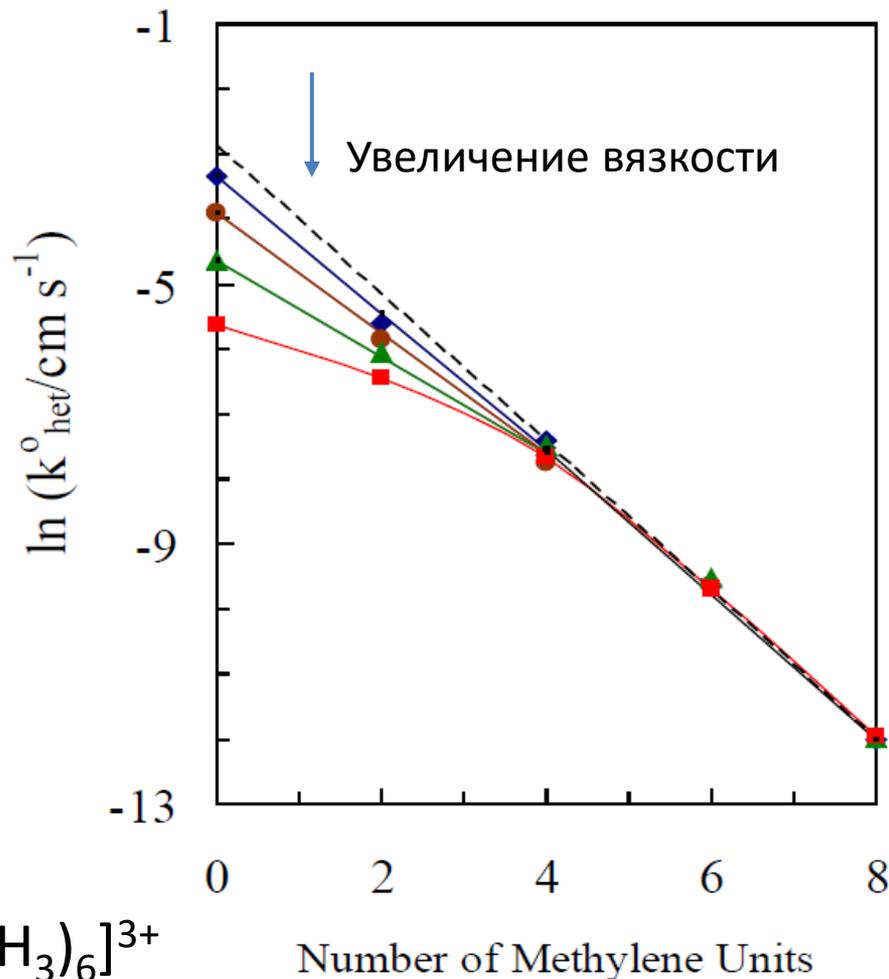
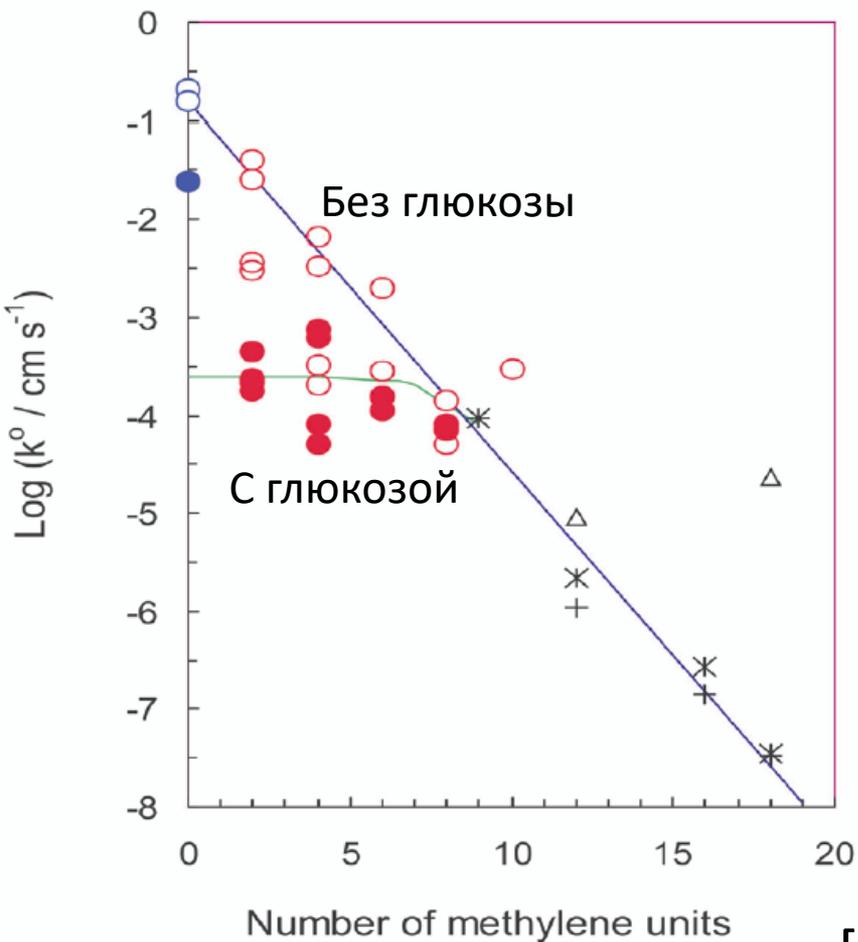
# Предэкспонента



К сожалению, тиольные слои дестабилизируются в неводных растворителях и с ростом температуры



# Переход в адиабатический режим на малых расстояниях (эксперименты с вязкообразователем)



# Достаточно устойчивы слои длинных тиолов в ионных жидкостях

