

Реакции сольватированных электронов и ион-радикалов

Вопросы и консультации: feldman@rad.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»

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	$k, M^{-1}s^{-1*}$
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	~ 400

*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)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r D N_A}{1000} (t \rightarrow \infty)$$

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

(для реакций с нейтральными молекулами; внимание: размерности !)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r_{eff} D N_A}{1000} \quad r_{eff} = \left[\int_r^\infty \frac{\exp(U / kT)}{x^2} dx \right]^{-1}$$

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

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

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

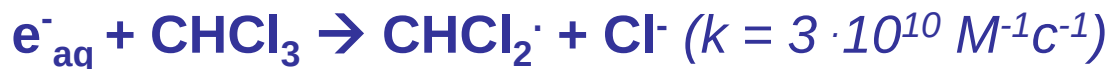
$$R_e \sim 0.25 \text{ нм}$$

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

Медленные реакции : $k \ll k_{dif}$



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



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

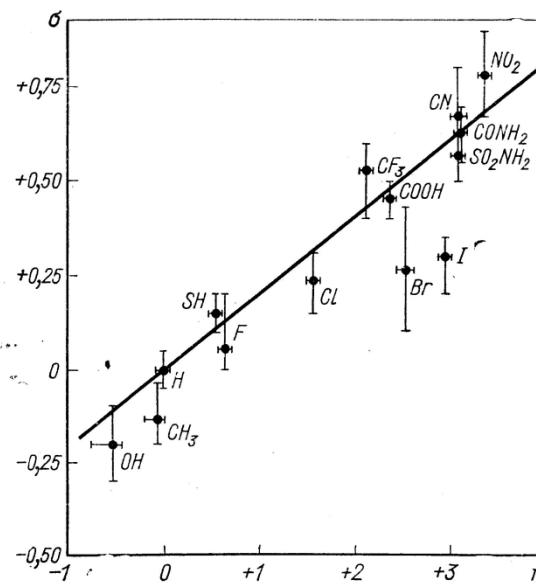
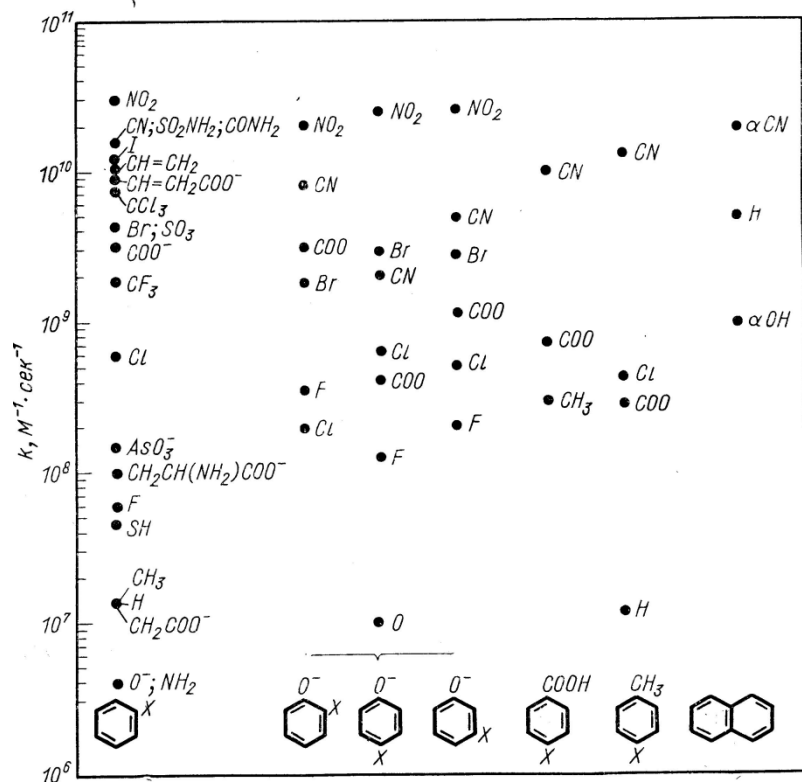


Рис. 6.7. Зависимость η от σ -функции Хамметта [24, 225]:

$$\eta = \lg \left[\frac{k(C_6H_5X + e^-_{aq})}{k(C_6H_6 + e^-_{aq})} \right].$$

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 :

$$E_a = (15 \pm 5) \text{ кДж/моль}$$

- $E_a \ll -\Delta G_s^0$ (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

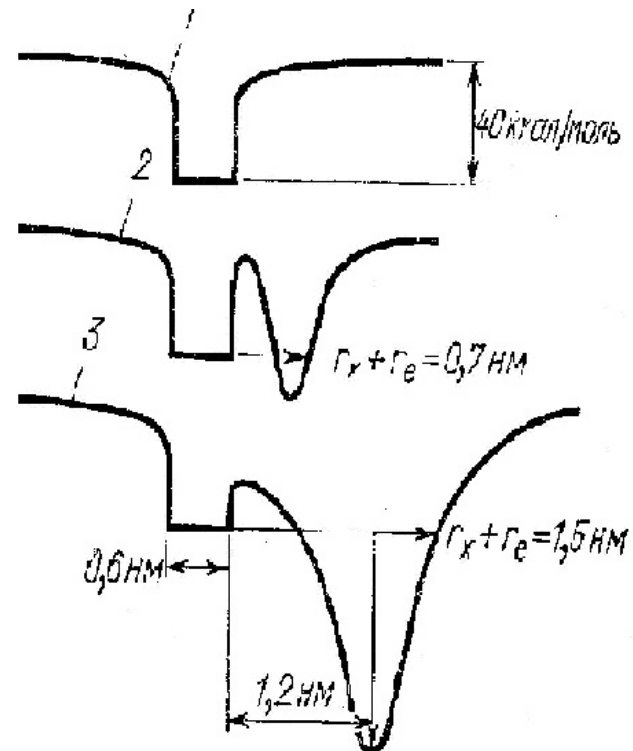
Общая модель: неадиабатический **туннельный** перенос электрона из «ловушки» на молекулу акцептора (продукт образуется в возбужденном состоянии)

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: $W(R) = (R/a_e)^n \nu_e \exp(-2R/a_e)$

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

Радиус туннелирования:

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

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

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

С учетом возможного захвата электронов акцептором до стабилизации:

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

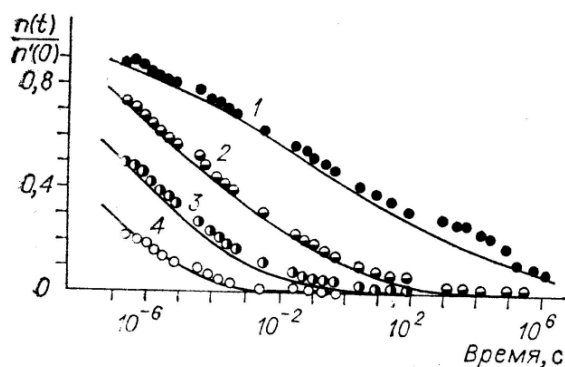


Рис. 5.18. Кинетика гибели e^-_{tr} по реакции с $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ в замороженных водных растворах 10 М NaOH (77 К) при разных концентрациях $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$.

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 радиолиз, $t > 10^2$ с – γ -радиолиз (время облучения $3 \cdot 10^2$ с, доза $6 \cdot 10^{18}$ эВ/см³). Точки – экспериментально наблюдаемые значения, линии – расчет по уравнению (4.7) с значениями параметров $\nu_e = 10^{15,2} \text{ с}^{-1}$, $a_e = 1,83 \text{ Å}$ 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»

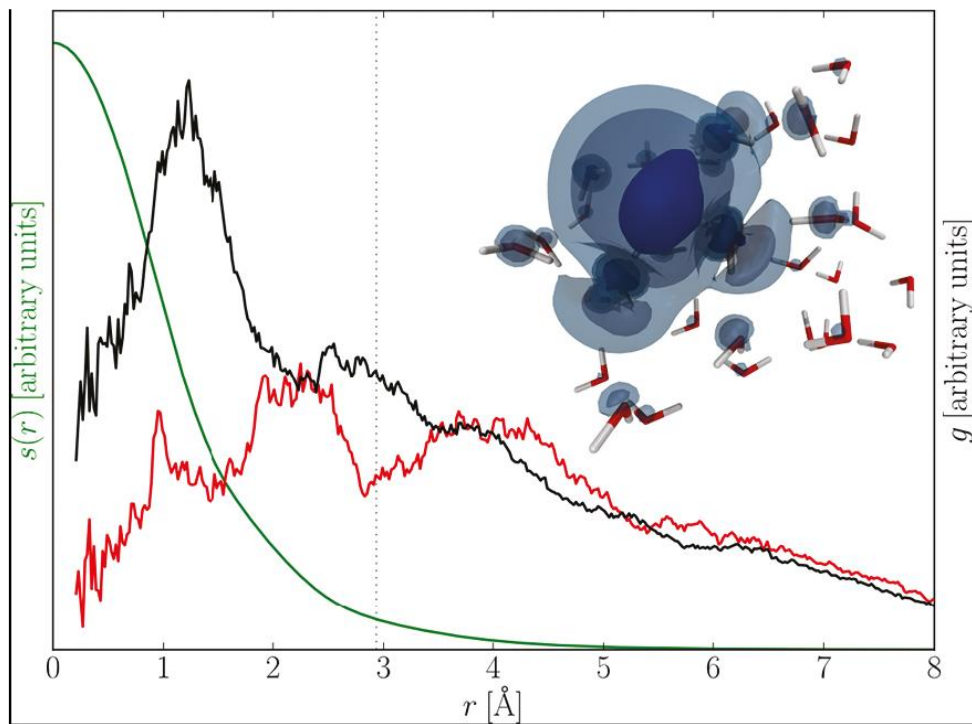


Множественный обмен с «деформацией полости» ?

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

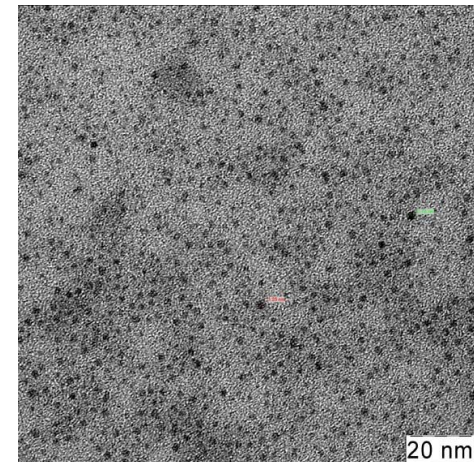
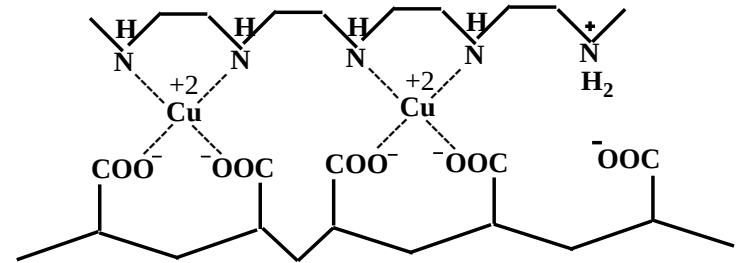
Проблема: необходимость стабилизации наночастиц (контроль)

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 биоорганической 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

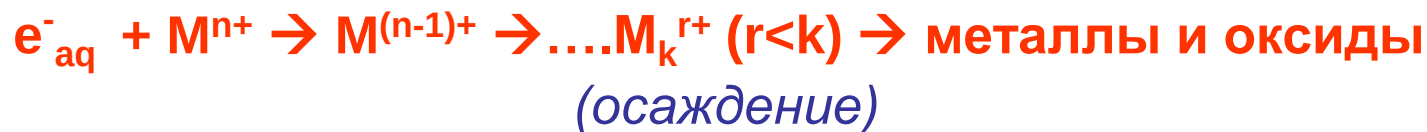
Использование реакций гидратированного электрона для очистки воды

- 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

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);

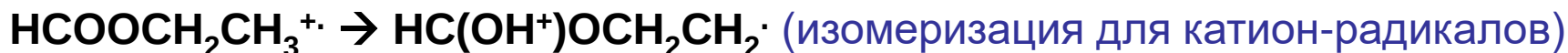
- Основные типы реакций:



*(рекомбинация)



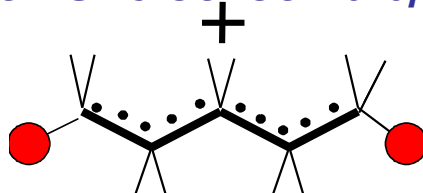
(распад на ион и радикал)



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

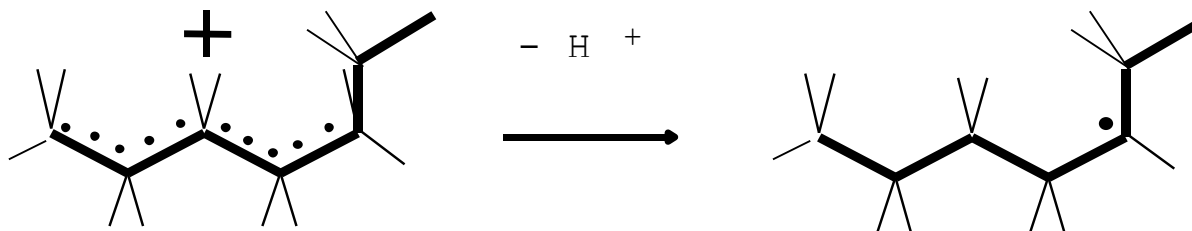


- Эти частицы - очень сильные «кислоты», претерпевающие депротонирование в чистых твердых алканах



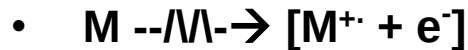
Селективность депротонирования коррелирует с распределением спиновой плотности, которое чувствительно к конформации

- Выпрямленные (ТТ) конформеры селективно депротонируются по концевым метильным группам с образованием радикалов типа $\text{RCH}_2^{\cdot}$
- ГТ конформеры **депротонируются из положения конформационного дефекта**



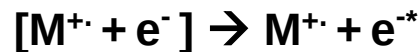
Рекомбинация ион-радикалов: влияние локальных и внешних электрических полей

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



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

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



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

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

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

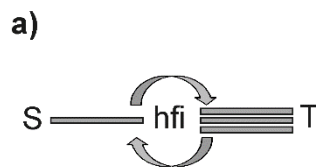
- При использовании $\epsilon = \epsilon_{\text{st}}$: вода ($\epsilon = 80$) $\rightarrow r_c \approx 0.7$ нм
углеводороды ($\epsilon \approx 2$) $\rightarrow r_c \approx 27.6$ нм
- Не учитывается:** 1) $\epsilon = \epsilon(t)$ (рекомбинация протекает в диапазоне времен $10^{-12} - 10^{-9}$ с, ϵ меняется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

Спиновый контроль в реакциях радикалов и ион-радикалов

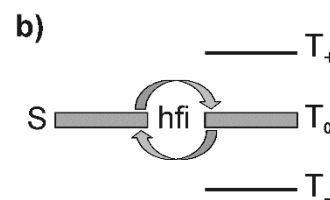
- Спиновые ограничения в химических реакциях: рекомбинация радикальных пар
- $^1[\text{R}\cdot\uparrow \dots \text{R}\cdot\downarrow] \rightarrow \text{R}-\text{R}$ (рекомбинация с образованием диамагнитных продуктов)
- $^3[\text{R}\cdot\uparrow \dots \text{R}\cdot\uparrow] \nrightarrow$ реакция не идет (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)
- $^3[\text{M}^+\cdot\uparrow \dots \text{e}^-\cdot\uparrow] \rightarrow ^3\text{M}^{**} \rightarrow \text{продукты}$
- 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

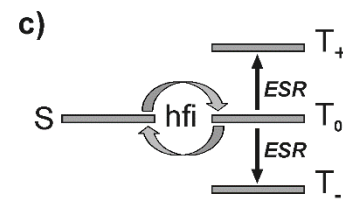
- Схема эволюции ион радикальной пары в слабых и сильных внешних магнитных полях с учетом наличия локального магнитного поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием (СТВ, HFI)



слабое поле



сильное поле



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)

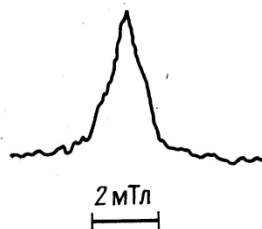


Рис. 5.13. Спектр ОД ЭПР ион-радикальной пары $C_{10}H_8^-/C_{10}H_8^+$ в 10^{-2} М растворе нафталина в сквалане

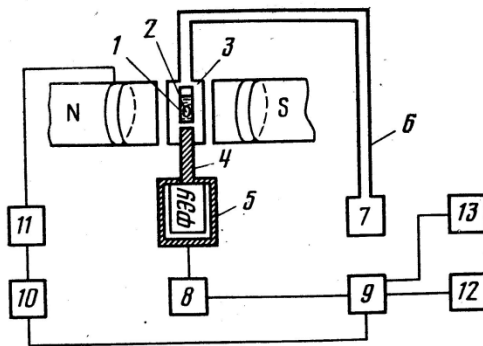


Рис. 5.14. Блок-схема установки для регистрации спектров ОД ЭПР ион-радикальных пар

«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 (!)