

УДК 541.124

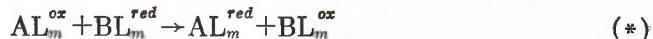
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ ПЕРЕКРЕСТНЫХ  
И СИММЕТРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 XI 1973)

Для вычисления констант скоростей ( $k_{AB}$ ) реакций электронного переноса между неодинаковыми ионами (перекрестные реакции)



(где символами  $AL_m^{ox, red}$  и  $BL_m^{ox, red}$  обозначены комплексные ионы в окисленной и восстановленной формах) обычно используют приближенное кросс-соотношение (1<sup>1</sup>):

$$k_{AB} = (k_A k_B K_{AB} f_M)^{1/2}, \quad (1a)$$

$$\lg f_M = (\lg K_{AB})^2 / 4 \lg (k_A k_B / Z_M^2). \quad (1b)$$

В формулах (1a), (1b)  $k_A$ ,  $k_B$  — константы скоростей симметричных реакций электронного переноса соответственно между  $AL_m^{ox}$  и  $AL_m^{red}$  и

между  $BL_m^{ox}$  и  $BL_m^{red}$ ,  $K_{AB}$  — константа равновесия реакции (\*), а  $Z_M$  — предэкспоненциальный фактор константы скорости ( $\sim 10^{11}$  сек<sup>-1</sup> (1<sup>1</sup>)). Соотношение (1a) применимо, строго говоря, лишь при следующих ограничениях: 1) если кулоновские взаимодействия между ионами незначительны и ими можно пренебречь; 2) если можно пренебречь эффектом изменения частоты внутримолекулярных колебаний при переходе от восстановленной формы к окисленной форме; 3) если существует аддитивность полных энергий реорганизации, т. е. растворителя и внутренней координационной сферы ( $E^t = E_s + E_{in}$ ) для перекрестной и симметричных реакций \*

$$E^t_{AB} = (E^t_A + E^t_B) / 2.$$

Поскольку из литературы (2) известны реакции, когда вычисление  $k_{AB}$  по формулам (1a), (1b) приводит к противоречию с экспериментом (на 5–6 порядков), представляло интерес получить кросс-соотношение в более общих предположениях, когда не малы кулоновские эффекты и когда происходит изменение частоты скелетных колебаний металла — лиганда (характерная частота флюктуаций поляризации растворителя считается постоянной).

Согласно квантовой теории кинетики химических реакций, наблюдаемая свободная энергия активации ( $\Delta F^\ddagger$ ) кросс-реакции (\*) равна (3)

$$\Delta F_{AB}^\ddagger = -kT \ln \left( \chi_{AB} \frac{\hbar \omega_{AB}}{\omega_{AB}} \Delta V_{AB} \right) + \Delta F_{AB}^* + U_{AB}^*, \quad (2)$$

где  $\chi_{AB}$  — трансмиссионный коэффициент;  $\omega_{AB}$  — эффективная частота флюктуаций всей классической подсистемы, т. е. растворителя и классиче-

\* Условие 3) не является полностью независимым и в известной мере определяется условием 2).

ских внутримолекулярных степеней свободы;  $\Delta V_{AB}$  — реакционный объем;  $U_{AB}^*$  — энергия кулоновского взаимодействия между  $AL_m^{ox}$  и  $BL_m^{red}$  для начального состояния;  $\Delta F_{AB}^*$  — компонента свободной энергии активации, определяемая как расстояние на терме начального состояния  $U_i^*$  ( $U_i$ ), отсчитанное от минимума ( $I_i$ ) терма до седловой точки ( $\{\xi_k^*\}$ ), т.е.

$$\Delta F_{AB}^* = U_i^* - I_i. \quad (3)$$

Полный набор координат  $\{\xi_k\}$ , описывающих рассматриваемую систему, включает нормальные координаты растворителя  $\{\eta_k\}$  и координаты  $Q_A$ ,  $Q_B$  реагирующих комплексов \*\*. Обозначим через  $\eta_k^0$ ,  $Q_A^0$  и  $Q_B^0$  — смещения вдоль соответствующих координат при переходе от начального к конечному состоянию, а через  $\omega_k$ ,  $\Omega_{A1}$  и  $\Omega_{A2}$ ,  $\Omega_{B1}$  и  $\Omega_{B2}$  — частоты нормальных колебаний вдоль координат растворителя  $\eta_k$  и координат комплексов  $AL_m$  и  $BL_m$  (индексы 1 и 2 относятся соответственно к окисленной и восстановленной формам комплексного иона). Тогда в переходном состоянии для реакции (\*) координаты  $\eta_k^*$ ,  $Q_A^*$  и  $Q_B^*$  равны:

$$\eta_k^* = \alpha \eta_k^0, \quad (4a)$$

$$Q_A^* = \alpha \Omega_{A2}^2 Q_A^0 / [(1-\alpha) \Omega_{A1}^2 + \alpha \Omega_{A2}^2] = \alpha Q_A^0 / [(1-\alpha) \gamma_A + \alpha], \quad (4b)$$

$$Q_B^* = \alpha \Omega_{B1}^2 Q_B^0 / [(1-\alpha) \Omega_{B2}^2 + \alpha \Omega_{B1}^2] = \alpha \gamma_B Q_B^0 / [1 - \alpha + \alpha \gamma_B], \quad (4c)$$

где

$$\gamma_A = \Omega_{A1}^2 / \Omega_{A2}^2, \quad \gamma_B = \Omega_{B1}^2 / \Omega_{B2}^2. \quad (5)$$

Подставляя (4a) — (4c) в выражение (6) для терма начального состояния

$$U_i = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 \eta_k^2 + \frac{1}{2} \Omega_{A1}^2 Q_A^2 + \frac{1}{2} \Omega_{B1}^2 Q_B^2 + I_i, \quad (6)$$

получаем

$$\Delta F_{AB}^* = \alpha^2 E_A^{AB} + \frac{1}{2} \Omega_{A1}^2 \alpha^2 Q_A^{02} / [(1-\alpha) \gamma_A + \alpha]^2 + \frac{1}{2} \Omega_{B1}^2 \gamma_B^2 \alpha^2 Q_B^{02} / [1 - \alpha + \alpha \gamma_B]^2, \quad (7)$$

где  $E_A^{AB}$  — энергия реорганизации растворителя (3) в реакции (\*).

Входящий в (4a) — (4c) и (7) коэффициент симметрии  $\alpha$  определяется как производная  $\partial(\Delta F^*) / \partial(\Delta F_0)$  и ( $\Delta F_0$  — свободная энергия реакции (\*)) и может быть найден из решения уравнения  $U_i[\xi_k^*(\alpha)] = U_i[\xi_k^*(\alpha)]$ .

Рассматривая подобным образом симметричные реакции, нетрудно показать, что

$$\Delta F_A^* = E_A^* / 4 + U_A + \frac{1}{2} \Omega_{A1}^2 Q_A^{02} / (1 + \gamma_A) - kT \ln \left( \frac{\hbar \omega_A}{kT} \Delta V_A \right), \quad (8)$$

$$\Delta F_B^* = E_B^* / 4 + U_B + \frac{1}{2} \Omega_{B1}^2 Q_A^{02} / (1 + \gamma_B) - kT \ln \left( \frac{\hbar \omega_B}{kT} \Delta V_B \right), \quad (9)$$

где  $E_A^*$  и  $E_B^*$  — энергии реорганизации растворителя, а  $U_A$  и  $U_B$  — энергии кулоновского взаимодействия, для соответствующих симметричных процессов.

Путем подстановки (8) и (9) в (7) с использованием (2) и перехода от свободных энергий к эквивалентным выражениям для констант скоп-

\* В соответствии с основными положениями квантовой теории, термы системы являются функциями лишь классических координат; критерии квантовости — классичности, см. в работе (3).

\*\* В приближении симметричной деформации внутренних сфер можно ограничиться рассмотрением лишь симметричных колебаний металла — лиганда.

ростей получаем:

$$k_{AB} = k_A^a k_B^b (Z_{AB}/Z_A^a Z_B^b) \exp \left[ \frac{(aE_A + bE_B^*)/4 - \alpha^2 E_{AB}^*}{kT} \right] \exp \left[ \frac{aU_A + bU_B - U_{AB}}{kT} \right], \quad (10)$$

где через  $Z_{AB}$  обозначена величина  $\frac{\omega_{AB}}{2\pi} \Delta V_{AB}$  и аналогичный смысл

имеют  $Z_A$  и  $Z_B$ , а через  $a$  и  $b$  – соответственно  $\alpha^2(1+\gamma_A)/[(1-\alpha)\gamma_A+\alpha]^2$  и  $\alpha^2\gamma_B(1+\gamma_B)/[1-\alpha+\alpha\gamma_B]$ .

Выражение (10) является кросс-соотношением для реакций электронного переноса, сопровождающихся реорганизацией внутренней координационной сферы. В частном случае жестких сфер оно переходит в соотношение (1а), (1б). Действительно, рассмотрим такие реакции между ионами, когда  $\gamma_A, \gamma_B = 1$  (т. е.  $a = b = 2\alpha^2$ ) и пренебрежем кулоновским взаимодействием между ионами ( $U_A = U_B = U_{AB}^* = 0$ ). Тогда, полагая, что перенос электрона в несимметричной и в симметричных реакциях происходит с одинакового расстояния  $R$ , а также что  $\kappa_{AB} = \kappa_A = \kappa_B$  и  $\omega_{AB} = \omega_A = \omega_B$  (т. е.  $Z_{AB} = Z_A = Z_B = Z$ ) и принимая условие аддитивности для  $E^t$  ( $E_{AB}^t = (E_A^t + E_B^t)/2$ ), получаем кросс-соотношение в виде

$$k_{AB} = (k_A k_B)^{2\alpha^2} Z^{1-4\alpha^2}, \quad (11)$$

которое тождественно с (1а), (1б), если учесть, что в указанных выше предположениях

$$\alpha = 1/2 + \Delta F_0 / 2E_{AB}^t. \quad (12)$$

Кросс-соотношение (10) можно переписать более удобным образом для случая, когда изменение частоты колебаний внутренней координационной сферы не слишком велико, т. е. когда  $\gamma = 1 + \Delta\gamma$ ,  $\Delta\gamma \ll 1$ . Очевидно, что этот случай является практически наиболее существенным, поскольку обычно изменение частоты  $\Omega$  не превышает 40–50 %. Кроме того, будем предполагать, что  $AL_m$  и  $BL_m$  имеют одинаковые заряды в окисленной и восстановленной формах, т. е.  $U_A = U_B = U_{AB}^* = U$ . С этими ограничениями выражение (10) переходит в более простое соотношение (13)

$$k_{AB} = (k_A k_B)^{2\alpha^2} Z^{1-4\alpha^2} \exp [ (4\alpha^2 - 1) U / kT ], \quad (13)$$

в котором, в отличие от (11), коэффициент  $\alpha$  уже не определяется согласно (12), а должен быть найден из решения уравнения  $U_i[\xi^*(\alpha)] = U_i[\xi^*(\alpha)]$  или же может быть рассмотрен как эмпирический параметр.

Проведем теперь сопоставление между (1а), (1б) и (13). Для этого перепишем (1а), (1б) тождественным образом в виде

$$\lg k_{AB} = \lg k_{AB}^0 + 1/2 \lg f_M, \quad (14)$$

$$\lg f_M = (\alpha_M - 1/2) \lg K_{AB}, \quad (15)$$

где

$$k_{AB}^0 = (k_A k_B K_{AB})^{1/2}. \quad (16)$$

Если же величину  $\lg f_M$  рассматривать как экспериментальную (определенную по разности  $\lg k_{AB}$  для несимметричной реакции и  $\lg k_{AB}^0$ ), то (15) можно использовать для нахождения  $\alpha_M$

$$\alpha_M = 1/2 + \lg f_{\text{эксп}} / \lg K_{AB}. \quad (17)$$

Выражение (13) также можно представить в виде (14), но с фактором  $f$ , равным

$$\lg f = (4\alpha^2 - 1) [\lg (k_A k_B / Z^2) + 2U / kT] - \lg K_{AB} \quad (18)$$

(очевидно, что (18) переходит в (15) в предположении  $\Delta\gamma=0$ ,  $U=0$  и  $E_{AB}^s=(E_A^s+E_B^s)/2$ ). Согласно (18), коэффициент  $\alpha$  равен

$$\alpha = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \lg (f_{\text{эксп}} K_{AB}) / \left[ \frac{2U}{2,3kT} + \lg (k_A k_B / Z^2) \right] \right\}^{1/2}. \quad (19)$$

Рассмотрим группу реакций, для которых вычисление константы скорости кросс-реакции  $k_{AB}$  по формулам (14) и (15) (или эквивалентным им (1a) и (1b)) приводит к значениям, завышенным на 5—6 порядков по сравнению с экспериментом (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные значения констант скоростей симметричных и кросс-реакций электронного переноса между комплексными ионами  $A(H_2O)_6^{3+,2+}$  и  $B(H_2O)_6^{3+,2+}$

A	B	$\lg k_A$ (6)	$\lg k_B$	$\lg K_{AB}$ (9)	$\lg k_{AB}$	$\lg k_{AB}^0$	$\lg f_{\text{эксп}}^*$	$\alpha_M$	$\alpha$
Co (III)	Mn (II) <sub>1</sub>	0,7	-4,0 (6)	+5,2	2,4 (4)	1,7	2,3	0,94 **	0,43
	Fe (II)	0,7	0,65 (5)	+18,4	2,4 (4)	9,9	-15	-0,3	0,45
	V (II)	0,7	-2,0 (5)	35,2	6,0 (2)	16,9	-22	-0,13	0,31
	Cr (II)	0,7	-4,7 (7)	37,7	4,1 (2)	16,8	-25,4	-0,17	0,35

\*  $\lg f_{\text{эксп}}^* = 2(\lg k_{AB} - \lg k_{AB}^0)$ .

\*\* Расчет полной энергии реорганизации по формуле (12) с использованием этого значения  $\alpha_M$  приводит к отрицательной величине  $E_{AB}^*$ .

Как показывают оценки по формуле (17) с использованием экспериментального значения  $\lg f$  (см. табл. 1) для этих систем, коэффициент  $\alpha_M$  оказывается отрицательным, что противоречит определению  $\alpha$ , данному в теории (1, 3), согласно которой значения  $\alpha$  заключены в интервале между нулем и единицей. Между тем расчет по формуле (19) приводит к разумным значениям коэффициента симметрии  $\alpha$ . Вычисленные по формуле (13) с такими значениями  $\alpha$  константы скорости  $k_{AB}$  кросс-реакций совпадают с экспериментальными. Отсюда сразу следует важный вывод: для собранных в табл. 1 систем оказываются некорректными допущения об аддитивности энергий реорганизации, малой роли эффектов кулоновского взаимодействия и неизменности частоты внутримолекулярных колебаний. Именно пренебрежение этими эффектами приводит к заметному различию теоретических и экспериментальных констант скоростей кросс-реакций.

Согласно (13), между константами скоростей ( $k_{AN}$  и  $k_{BN}$ ) двух серий редокс-реакций, в каждой из которых с одним и тем же набором ионов  $NL_m^{red}$  реагируют  $AL_m^{ox}$  и  $BL_m^{ox}$ , должна существовать корреляция вида

$$\lg k_{AN} = (\alpha_A / \alpha_B)^2 \lg k_{BN} + C.$$

Очевидно, что тангенс угла наклона на графике  $\lg k_{AN} \leftrightarrow \lg k_{BN}$ , вообще говоря, отличен от единицы и зависит от коэффициентов симметрии  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  в каждой из серий. Только в частном случае  $\alpha_A = \alpha_B$ , который соответствует соотношению (1a), рассматриваемая корреляция характеризуется наклоном, равным 45°.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 15, 155 (1964). <sup>2</sup> M. R. Hyde, R. Davis, A. G. Sykes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 1838. <sup>3</sup> P. P. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники, сер. физ. хим., Кинетика, т. 2, 1973. <sup>4</sup> G. Davies, Inorg. Chem., v. 10, 1155 (1971). <sup>5</sup> N. Sulin, Ann. Rev. Nucl. Sci. v. 12, 285 (1962). <sup>6</sup> Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., 1971. <sup>7</sup> A. Anderson, N. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 3826 (1954). <sup>8</sup> В. Лагимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.