

УДК 541.124

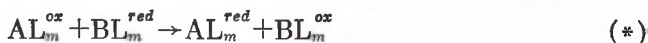
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

# СВЯЗЬ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ ПЕРЕКРЕСТНЫХ И СИММЕТРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 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 <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> <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 ( $E^* = E_s + E_{in}$ ) для перекрестной и симметричных реакций \*

$$E_{AB}^* = (E_A^* + E_B^*) / 2.$$

Поскольку из литературы <sup>(2)</sup> 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 металл — лиганд (характерная частота флуктуаций поляризации растворителя считается постоянной).

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

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

где  $\kappa_{AB}$  — трансмиссионный коэффициент;  $\omega_{AB}$  — эффективная частота флуктуаций 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 \* ( $U_i$ ), отсчитанное от минимума ( $I_i$ ) терма до седловой точки ( $\{\xi_k^*\}$ ), т.е.

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

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:

$$\eta_k^*=\alpha\eta_k^0, \tag{4a}$$

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

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

где

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

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

$$U_i=-\frac{1}{2}\sum\omega_k^2\eta_k^2+\frac{1}{2}\Omega_{A1}^2Q_A^2+\frac{1}{2}\Omega_{B2}^2Q_B^2+I_i, \tag{6}$$

получаем

$$\Delta F_{AB}^*=\alpha^2E_s^{AB}+\frac{1}{2}\Omega_{A1}^2\alpha^2Q_A^{02}/[ (1-\alpha)\gamma_A+\alpha]^2+\frac{1}{2}\Omega_{B2}^2\gamma_B^2\alpha^2Q_B^{02}/[ 1-\alpha+\alpha\gamma_B]^2, \tag{7}$$

где  $E_s^{AB}$  — энергия реорганизации растворителя <sup>(3)</sup> в реакции (\*).

Входящий в (4a)–(4в) 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  $U_i[\xi_k^*(\alpha)]=U_f[\xi_k^*(\alpha)]$ .

Рассматривая подобным образом симметричные реакции, нетрудно показать, что

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

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

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 ско-

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

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

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  $\kappa_{AB} \frac{\omega_{AB}}{2\pi} \Delta V_{AB}$  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  $\gamma_{A,B}=1$  (т. е.  $a=b=2\alpha^2$ ) и пренебрежем кулоновским взаимодействием между ионами ( $U_A=U_B=U_{AB}^r=0$ ). 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  $E^*$  ( $E_{AB}^* = (E_A^* + E_B^*)/2$ ), 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

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

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.  $U_A=U_B=U_{AB}^r=U$ . 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  $U_i[\xi^*(\alpha)] = U_f[\xi^*(\alpha)]$  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 (определяемую 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

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

Рассмотрим группу реакций, для которых вычисление константы скорости кросс-реакции  $k_{AB}$  по формулам (14) и (15) (или эквивалентным им (1а) и (1б)) 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                   | $\lg k_A^0$ <sup>(6)</sup> | $\lg k_B$           | $\lg K_{AB}$ <sup>(8)</sup> | $\lg k_{AB}$       | $\lg k_{AB}^0$ | $\lg f^{\text{эксп}} *$ | $\alpha_M$ | $\alpha$ |
|---------|---------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|----------------|-------------------------|------------|----------|
| Co(III) | Mn(II) <sub>1</sub> | 0,7                        | −4,0 <sup>(6)</sup> | +5,2                        | 2,1 <sup>(4)</sup> | 1,7            | 2,3                     | 0,94 **    | 0,43     |
|         | Fe(II)              | 0,7                        | 0,65 <sup>(5)</sup> | +18,4                       | 2,4 <sup>(4)</sup> | 9,9            | −15                     | −0,3       | 0,45     |
|         | V(II)               | 0,7                        | −2,0 <sup>(5)</sup> | 35,2                        | 6,0 <sup>(2)</sup> | 16,9           | −22                     | −0,13      | 0,31     |
|         | Cr(II)              | 0,7                        | −4,7 <sup>(7)</sup> | 37,7                        | 4,1 <sup>(2)</sup> | 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  $E_{AB}^{\ddagger}$ .

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 <sup>(1, 3)</sup>, 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  $NL_m^{\text{ред}}$  реагируют  $AL_m^{\text{ок}}$  и  $BL_m^{\text{ок}}$ , 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 (1а), 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. Р. 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. Sutin, 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. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.