

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН,
Х. Д. КОШУМБЕКОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОСТИКОВОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ МЕЖДУ КОМПЛЕКСАМИ ИОНОВ

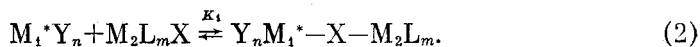
В последнее время при обсуждении механизмов реакций переноса электронов широко используются понятия внешнесферного и внутрисферного (мостикового) механизмов. При внешнесферном механизме первая координационная сфера активированного комплекса во время перехода электронов остается неизменной, в то время как внутрисферный механизм часто включает передачу мостикового лиганда от окислителя к восстановителю. Довольно много исследователей уделяли внимание разработке теоретических моделей для реакций такого типа. Наиболее пригодной оказалась теория Маркуса⁽¹⁾, которую можно использовать для получения корреляций и предсказаний скорости реакций с внешнесферными механизмами. Если реакция протекает по мостиковому механизму, то теория Маркуса не может быть использована.

Для предвидения скорости окислительно-восстановительных реакций между ионами можно использовать модель, предложенную в⁽²⁾.

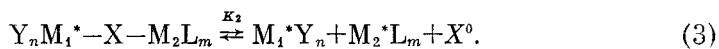
Рассмотрим реакцию между двумя лабильными комплексными ионами



Заряд у лигандов и реагентов опущен. Допустим, что реакция протекает по мостиковому механизму с образованием промежуточного комплекса, в котором мостом для транспортировки электронов служит один из лигандов X



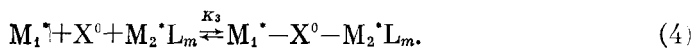
Мостиковый лиганд X следующим образом участвует в превращении этого комплекса в продукт реакции. Окислительно-восстановительный распад интермедиаата идет через три стадии. Все три стадии протекают практически одновременно без выделения промежуточных продуктов. Для того чтобы были понятны последующие выводы, стадии будут разделены во времени. В первом акте электрон от лиганда X переходит к окислителю M_2Y_m и образуются промежуточные продукты $M_2^*L_m$, X^0 и $M_1^*Y_n$.



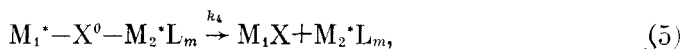
Одним из промежуточных продуктов является окисленный лиганд X^0 , другим — восстановленный окислитель $M_2^*L_m$. Остановимся на роли лигандов восстановителя. За счет донорных свойств лигандов L эффективный заряд на атоме M_1^* восстановителя снижается. Во второй стадии окисленный лиганд X^0 взаимодействует с восстановителем $M_1^*Y_n$.

Лиганд X^0 с пониженным отрицательным зарядом является больше акцептором, чем донором электронов. Переход электронной плотности атома восстановителя M_1^* на окисленный лиганд приводит к повышению положительного заряда на M_1^* . Таким образом, донорно-акцепторное взаимодействие лигандов с M_1^* понижает заряд, а координация окисленного лиганда повышает заряд на атоме восстановителя. Можно думать, что окисляться будут быстрее те комплексы, у которых атом восстановителя силь-

нее изменит заряд в положительную сторону при комплексообразовании с окисленным лигандом. По этой причине оптимальная скорость реакции (1) будет наблюдаться в том случае, когда окисленный лиганд X^0 взаимодействует со свободным атомом восстановителя M_1^*



В последующих стадиях этот интермедиат $M_1^* - X^0 - M_2^* L_m$ превращается в продукты реакции



При таком механизме распада мостикового комплекса, предполагая, что лимитирующей стадией является реакция (5), эффективная константа скорости реакции (1) будет функцией равновесных концентраций свободного атома восстановителя $[M_1^*]$ и окисленного лиганда $[X^0]$.

$$k_{эфф} = K_1 K_2 K_3 k_4 [M_1^*] [X^0]. \quad (7)$$

Обозначим произведение $K_1 K_2 K_3 k_4$ через r и прологарифмируем

$$\lg k_{эфф} = \lg r + \lg [M_1^*] + \lg [X^0]. \quad (8)$$

Равновесные концентрации свободного атома восстановителя $[M_1^*]$ и окисленного лиганда X^0 в таких системах можно найти по формуле Нернста, предполагая, что все окислительно-восстановительные системы в равновесных условиях обладают одинаковыми окислительно-восстановительными потенциалами ⁽³⁾

$$\begin{aligned} E_1 + \gamma^{-1} \lg \frac{M_1}{M_1^*} \cdot \frac{Y_n}{Y_n} &= E_2 + \gamma^{-1} \lg \frac{M_2 L_m X}{M_2^* L_m X} = \\ &= E_{M_1} + \gamma^{-1} \lg \frac{M_1}{M_1^*} = E_{M_2} + \gamma^{-1} \lg \frac{M_2}{M_2^*} = \gamma^{-1} \lg \frac{[X^0]}{[X]} + E_X. \end{aligned} \quad (9)$$

Из уравнения (9) легко найти величины $[M_1^*]$ и $[X^0]$

$$\lg [M_1^*] = \gamma^{-1} \left(E_X - E_{M_1} + \gamma \lg \frac{\beta_n}{\beta_n'} + \gamma \lg \frac{\lambda}{\lambda'} \right), \quad (10)$$

$$\delta = \lg [X^0] = \gamma^{-1} \left(E_{M_2} - E_X - \gamma \lg \frac{\alpha_m}{\alpha_m'} - \gamma \lg \frac{\pi}{\pi'} \right). \quad (11)$$

β_n , α_m , λ , π и β_n' , α_m' , λ' , π' — константы устойчивости комплексов, образованных лигандами Y , L , X^0 и X с окисленной и восстановленной формами реагирующих атомов. Решая совместно уравнения (8), (10), (11), получим формулу для теоретической оценки $k_{эфф}$ реакции (1). Для упрощения обозначим алгебраическую сумму $(E_{M_2} - E_X + E_L - E_{M_1})$ через ΔE . Тогда

$$\lg k_{эфф} = \lg r + a \gamma^{-1} \left(\Delta E - \gamma \lg \frac{\alpha_m}{\alpha_m'} - \gamma \lg \frac{\pi}{\pi'} + \gamma \lg \frac{\beta_n}{\beta_n'} + \gamma \lg \frac{\lambda}{\lambda'} \right). \quad (12)$$

Согласно полученному уравнению, константа скорости реакции переноса электрона между комплексными ионами зависит от ряда параметров, в частности от окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих атомов (E_{M_1} , E_{M_2}), лигандов (E_X , E_L) и констант устойчивости исходных и образующихся в процессе реакции комплексов, a — характеризует степень влияния указанных параметров на $\lg k_{эфф}$. Необходимо остановиться на вопросе, какой из присутствующих лигандов X или L может выполнять функции моста для транспортировки электронов. Ответ на этот вопрос дает уравнение (11) для равновесной концентрации окисленного лиганда (X^0). Величина $\lg [X^0]$ обозначена буквой δ .

Кинетика электронного обмена в системе $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ при 25° , $\lg r = 2,0$, $a = 0,1$

X	$\lg \frac{\alpha_1'}{\text{FeX}_n^{2-n}}$	$\lg \frac{\alpha}{\text{FeX}_n^{3-n}}$	$\lg k_{\text{эфф}}$ (эксп.)	$E, X - ne - X^0$	Промежуточный комплекс	$\lg k_{\text{эфф}}$ (расч.)
H_2O	0	0	0,6	1,8 $2\text{H}_2\text{O} - 2e - \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{\text{III}}$	2,0
CNS^-	0,9	3,0	1,2	0,8 $2\text{CNS}^- - 2e \rightarrow (\text{CNS})_2$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{CNS} - \text{Fe}^{\text{III}}$	0,5
Br^-	-0,3	0,1	1,3	1,1 $2\text{Br}^- - 2e \rightarrow \text{Br}_2$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Br} - \text{Fe}^{\text{III}}$	1,0
Cl^-	0,3	0,6	1,6	1,35 $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Cl} - \text{Fe}^{\text{III}}$	1,45
F^-	2,3	5,3	1,7	2,8 $2\text{F}^- - 2e \rightarrow \text{F}_2$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{F}$	2,3
SO_4^{2-}	2,3	4,2	2,8	2,0 $2\text{SO}_4^{2-} - 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{SO}_4$	2,2
OH^-	3,9	11,8	3,5	1,7 $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{HO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH}$	3,1

Перед построением промежуточного комплекса реакции (1) необходимо для всех лигандов определить величину δ . Перенос электронов будет осуществляться через тот лиганд, у которого самая большая величина δ , поскольку чем выше величина δ , тем большую концентрацию окисленной части частицы (X^0) способен дать этот лиганд. Величина $\delta = \lg[X^0]$ входит в выражение (8) для $k_{\text{эфф}}$. По уравнению (11) мостом будет тот лиганд, у которого наименьший окислительно-восстановительный потенциал и образующий прочные комплексы с восстановленной формой окислителя. Проверка показала, что это уравнение во многих случаях неплохо согласуется с опытом.

Таблица 2

Кинетика электронного обмена в системе $\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ при 25° , $\lg r = -2,0$, $a = 0,1$

X	$\lg k_{\text{эфф}}$ (эксп.)	E_X	Промежуточный комплекс	$\lg k_{\text{эфф}}$ (расч.)
F^-	-3,7	2,8	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cr}^{\text{III}} - \text{F}$	-3,7
Cl^-	-1,3	1,3	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Cl} - \text{Cr}^{\text{III}}$	-1,3
Br^-	-0,5	1,1	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Br} - \text{Cr}^{\text{III}}$	-0,6
J^-	0,75	0,54	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{J} - \text{Cr}^{\text{III}}$	0,6

Как видно из таблиц, константа скорости существенно изменяется при замене лигандов. Например, константа скорости переноса электронов в системе $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ в присутствии гидроксоионов на два порядка выше, чем в присутствии роданид-ионов. При замене иона CNS^- на J^- -ион величина $k_{\text{эфф}}$ в системе $\text{Cr} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ увеличивается на пять порядков. Предложенная модель позволила в большинстве случаев получить близкие к опытным константы скорости. В таблицах показаны строения промежуточных комплексов, через которые протекает, по нашему мнению, реакция переноса электронов в присутствии разных лигандов. Можно отметить, что не всегда вводимый в систему лиганд выполняет функцию мостика. Например, между сульфатными, фторидными и гидросульфатными комплексами Fe^{II} и Fe^{III} перенос электронов идет через координированные молекулы воды. У роданидов, бромидов и хлоридов переход осуществляется через соответствующий лиганд.

Обращает на себя внимание, что величины постоянных ($\lg r$ и a) уравнения (12) меняются при замене реактантов. Особенно изменяется значе-

Кинетика электронного обмена в системе $\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ при 25°;
 $\lg r = 2,5$, $a = 0,12$

Y	$\lg \beta'_{\text{CrY}^{3-n}}$	$\lg \beta_{\text{CrY}^{3-n}}$	$\lg k_{\text{эфф}}$ (эксп.)	Промежуточный комплекс	$\lg k_{\text{эфф}}$ (расч.)
SO_4^{2-}	2,3	4,2	1,26	$\text{SO}_4 - \text{Cr}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	4,0
CNS^-	0,9	3,0	1,28	$\text{CNS} - \text{Cr}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	2,0
F ⁻	2,3	5,3	5,4	$\text{F} - \text{Cr}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	4,5
Cl ⁻	0,3	0,6	5,8	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Cl} - \text{Co}^{\text{III}}$	5,1
Br ⁻	-0,3	0,1	6,3	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Br} - \text{Co}^{\text{III}}$	5,6
J ⁻	-3,0	2,0	6,5	$\text{Cr}^{\text{II}} - \text{J} - \text{Co}^{\text{III}}$	7,2

Таблица 4

Кинетика электронного обмена в системе $\text{V}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$
при 25°; $\lg r = -0,3$, $a = 0,06$

Y	$\lg \beta'_{\text{VY}^{2-m}}$	$\lg \beta_{\text{VY}^{2-m}}$	$\lg k_{\text{эфф}}$ (эксп.)	Промежуточный комплекс	$\lg k_{\text{эфф}}$ (расч.)
F ⁻	2,3	5,3	0,41	$\text{FV}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	0,5
Cl ⁻	0,3	0,6	0,7	$\text{V}^{\text{II}} - \text{Cl} - \text{Co}^{\text{III}}$	0,7
Br ⁻	-0,3	0,1	1,4	$\text{V}^{\text{II}} - \text{Br} - \text{Co}^{\text{III}}$	1,3
J ⁻	-3,0	2,0	2,1	$\text{V}^{\text{II}} - \text{J} - \text{Co}^{\text{III}}$	2,2
CNS^-	0,9	3,0	-0,5	$\text{CNS} - \text{V}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	-0,5
H_2O	0	0	-0,3	$\text{V}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	0,4
SO_4^{2-}	2,3	4,2	0,9	$(\text{SO}_4) \text{V}^{\text{II}} - \text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{\text{III}}$	0,7

ние $\lg r$. Так, у системы $\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ $\lg r = 2,5$, а у системы $\text{V}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ значительно меньше и составляет $-0,3$.

Пришмая во внимание данные (10), можно думать, что значения $\lg r$ и a определяются симметрией реагирующих комплексных соединений. При ассоциационном механизме в активированном комплексе симметрия реагентов должна быть одинаковой для обеспечения эффективного взаимного перекрывания орбиталей. В низкоспиновом комплексе Co^{III} t_{2g} -орбитали полностью заполнены (конфигурация d^6) и перенос электронов возможен только на свободные e_g -орбитали.

В октаэдрических комплексах V^{II} (конфигурация t_{2g}^3) электронов на e_g -орбиталях нет. Несмотря на то, что у них имеются с высокой энергией t_{2g} -электроны, их перенос на e_g -орбитали кобальта запрещен по симметрии. Поэтому у системы $\text{V}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ величина $\lg r$ отрицательна и равна $-0,3$. Напротив, в аналогичных комплексах Cr^{II} (электронное строение $t_{2g}^3 e_g$) имеется электрон на подходящей по симметрии e_g -орбитали. Из-за подобия в симметрии реагентов у системы $\text{Cr}^{\text{II}} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ величина $\lg r$ положительна и составляет 2,5. Таким образом, оценив величину $\lg r$ путем сравнения симметрии реагентов, можно по формуле (12) вычислить скорость окислительно-восстановительных реакций.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
4 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Marcus, J. Phys. Chem., v. 67, 853 (1963). ² Д. В. Соколовский, Я. А. Дорфман, Катализ лигандами в водных растворах, Алма-Ата, 1972. ³ А. А. Грунберг, Введение в химию комплексных соединений, М., 1971. ⁴ J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 1019 (1964). ⁵ J. P. Candlin, J. Halpern, Inorg. Chem., v. 4, 766 (1965). ⁶ J. Silverton, R. W. Dodson, J. Phys. Chem., v. 56, 846 (1952). ⁷ J. Hudis, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 4153 (1953). ⁸ G. S. Laurence, Trans Farad. Soc., v. 53, 1326 (1957). ⁹ K. Bachman, K. H. Liesev, Zs. phys. Chem., B. 36, 236 (1963). ¹⁰ К. Б. Яцимирский, Теоретич. и эксп. хим., т. 8, 617 (1972).