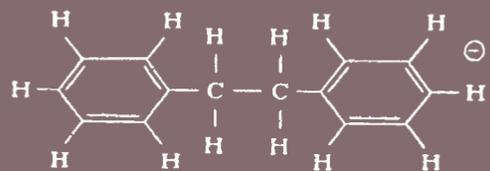
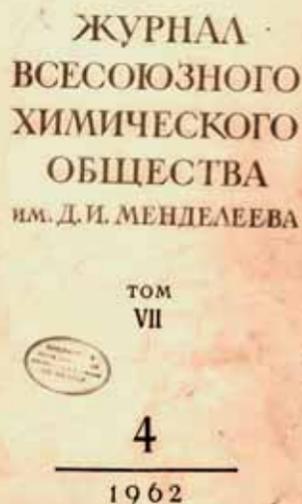


Сила слабых взаимодействий

В спиновой химии, как ни в какой другой науке, наблюдается преимущество поколений



Спектр ЭПР анион-радикала дибензила однозначно свидетельствует о существовании быстрых перескоков неспаренного электрона между фенильными кольцами, разделенными насыщенными связями



О слабых взаимодействиях в органической химии

Член-корреспондент Академии наук СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ, И. Доктор химических наук Д. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД

В последние годы были найдены, что в таких случаях в определенных условиях (эфирная жидкая температура) не только локализованная свободная радикалы, но также бензол и его гомологи (полученные при этом в достаточном количестве) ароматические амины-радикалы (происхождение которых неясно) и др. В случае бензола (рис. 1), при ЭПР спектре видны четыре компонента (рис. 1), что ЭПР спектры в этом случае свидетельствуют о наличии быстрого перескока неспаренного электрона между фенильными кольцами, разделенными насыщенными связями.

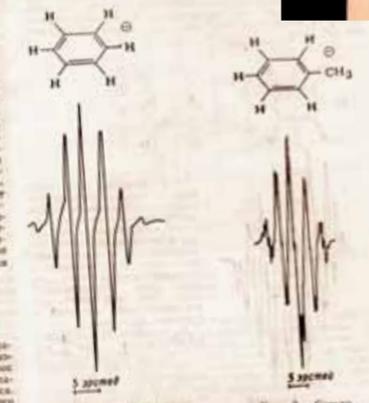


Рис. 1. Спектр ЭПР тетраэдрического тетрафенильного радикала (C₆H₆⁻). Рис. 2. Спектр ЭПР тетраэдрического тетрафенильного радикала (C₆H₅)₄C⁻.

1962 Вышла программная статья «О слабых взаимодействиях в органической химии», ставшая основой нового направления — спиновой химии

Подробнее на: www.sciencefirsthand.ru/50yearsSBRAS/ в разделе «Химические науки»



В. В. Воеводский — академик АН СССР, крупнейший советский физико-химик, один из организаторов и создателей Института химической кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР, а также Новосибирского государственного университета

С именем академика В. В. Воеводского связаны широко известные работы по развитию и применению физических методов исследования в химии. В. В. Воеводский одним из первых в СССР осознал всю важность применения радиоспектроскопических методов, в особенности метода электронного парамагнитного резонанса, в химических исследованиях. Его по праву можно назвать одним из создателей новой области науки — химической магнитной радиоспектроскопии. Но разработка новых методов никогда не была для Воеводского самоцелью: ученый стремился выдвигать общие химические идеи, затрагивающие пограничные области различных наук. Одной из наиболее ярких стала идея о роли слабых взаимодействий в химии. Благодаря поразительной

интуиции он предвидел появление нового направления в науке, известного сегодня как супрамолекулярная химия. «В. В. Воеводский раньше других понял удивительную адекватность методов магнитной радиоспектроскопии химическим проблемам, адекватность, обусловленную, в конечном счете, тем, что диапазон частот, используемых в этих методах, близок к обратным временам элементарных химических актов. Он был убежден, что ход химического процесса определяют не только сильные взаимодействия, связанные с большими изменениями энергии реагирующих частиц, но и взаимодействия слабые, управляющие, влияющие на вероятность процесса, но практически не меняющие энергетического спектра» (Международный сборник памяти В. В. Воеводского, 1972). Эти комментарии появились уже после безвременной кончины ученого. Ученики Воеводского активно включились в разработку и развитие прямых физических методов исследования слабых межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, а также в поиск химических процессов, в которых такие взаимодействия могли бы играть решающую роль. В новосибирской и московской лабораториях Воеводского был проведен обширный цикл исследований делокализации неспаренного электрона в комплексных соединениях и стабильных свободных радикалах. В дальнейшем исследования, которые осуществлялись в лабораториях Воеводского, сосредоточились на изучении процессов переноса спина (спиновый обмен) в растворах, где, как было показано, слабые взаимодействия, обусловленные делокализацией спиновой плотности, имеют важное значение. Мо-

нография, опубликованная по результатам этих работ (*Spin Exchange*, 1980), до сих пор широко цитируется, оставаясь теоретическим фундаментом для исследований по химии и молекулярной биологии, в которых используются спиновые зонды.

В конце 1960-х — начале 1970-х гг. были открыты новые явления, которые можно рассматривать как блестящую иллюстрацию роли слабых взаимодействий в химических реакциях. Это так называемые магнитно-спиновые явления, включающие химическую поляризацию ядер и электронов, влияние постоянных и переменных магнитных полей и полей магнитных ядер на реакции свободных радикалов. В данных реакциях слабые магнитные взаимодействия оказывают «управляющее» воздействие на ориентацию электронных спинов и, следовательно, на протекание в растворах элементарного химического акта. Это направление исследований в дальнейшем получило широкое развитие и стало известно под названием спиновая химия.

Первостепенный вклад в становление и развитие нового направления химической физики внесли отечественные ученые школы В. В. Воеводского, удостоенные в 1986 г. Ленинской премии за цикл работ «Магнитно-спиновые эффекты в химических реакциях».

Современные работы в области спиновой химии ведутся как за рубежом, так и в нашей стране, в том числе в СО РАН: в Институте химической кинетики и горения и в Международном томографическом центре. Все исследования координируются Международным комитетом по спиновой химии, в котором Россию представляют два новосибирских ученых. Каждые два года этот комитет проводит международные конференции в разных странах, причем делегации Сибирского отделения, как правило, самые представительные и молодые по возрасту.

Академик В. В. Воеводский умер, не дожив до 50-ти лет. Государственная премия за цикл работ «Физика и химия элементарных химических процессов» была присуждена ему посмертно. Каждые пять лет проводятся конференции, посвященные его памяти: попеременно в Москве и в Новосибирске; его имя носят улица в Академгородке, международная научная премия, премия для молодых ученых СО РАН, а также стипендия для студентов НГУ. Память об академике Воеводском увековечена на мемориальной доске, которая расположена на здании института, но главное: его мысли и идеи продолжают жить в работах его учеников.

Академик Ю. Н. Молин, академик Ю. Д. Цветков
(Институт химической кинетики и горения, ННЦ)

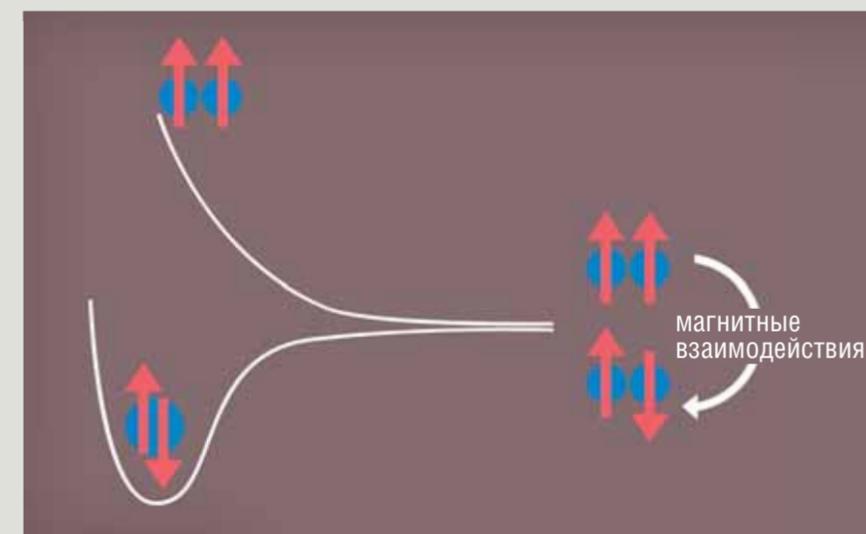


Академик В. В. Воеводский оставил после себя новые направления в химии и талантливых учеников.

«Главное, что привлекало к нему людей, — это выдвижение принципиально новых глубоких идей в области фундаментальных нерешенных проблем химии. Все многочисленные экспериментальные работы Владислава Владиславовича и его школы были направлены на проверку и становление этих общих идей. Именно это свойство отличает особо крупных ученых всех времен и наиболее способствует развитию науки» (лауреат Нобелевской премии по химии академик Н. Н. Семенов).

Академик В. В. Воеводский:

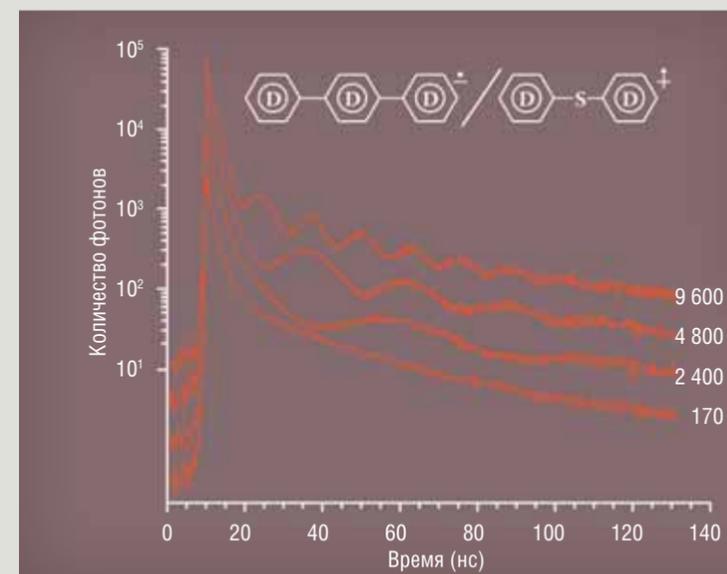
«В современной экспериментальной и теоретической химии наблюдается повышенный интерес к взаимодействиям в структурах, размеры которых велики по сравнению с межатомными расстояниями в молекулах. Речь идет о взаимодействиях, обусловленных электронным обменом или делокализацией электронов между отдельными слабо связанными центрами. Энергии этих взаимодействий, соответствующие частотам делокализации или обмена, как известно, весьма малы. Если исключить из рассмотрения тривиальный случай систем с очень большим сопряжением (конденсированные ароматические структуры, полиеновые цепочки и т. д.), то энергии взаимодействия оказываются настолько малыми (на несколько порядков меньше кТ), что они не могут сколько-нибудь существенно изменить энергетический спектр отдельных молекул. Однако даже столь слабые взаимодействия в коллективе, состоящем из достаточно большого числа молекул определенных типов, при выполнении некоторых геометрических условий могут привести к значительному изменению энергетики системы в целом, что может проявиться в возникновении новых физических свойств структуры. В макромолекулах поли-



Магнитные взаимодействия (внешние магнитные поля, резонансные микроволновые поля, поля магнитных ядер) меняют взаимную ориентацию электронных спинов и возможность протекания реакции между двумя радикалами

меров и биополимеров, в различных конденсированных системах, на поверхности гетерогенных катализаторов элементарный химический акт, который можно формально описать через разрыв и образование лишь небольшого числа связей, в действительности нельзя, по-видимому, рассматривать в отрыве от взаимодействия с остальной структурой, в том числе с другими центрами реакции. С другой стороны, необходимо иметь в виду, что частоты слабых взаимодействий близки к частотам отдельных элементарных химических актов. По этой причине такие слабые взаимодействия могут оказывать большое влияние на химические процессы. Так, например, достаточно быстрая делокализация электрона может привести к резкому увеличению поперечного сечения реакции»*.

* Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева. — 1962. — Т. VII. — № 4.



Вероятность реакции рекомбинации радикальных пар, регистрируемой по интенсивности флюоресценции после импульсной ионизации вещества, периодически меняется при наложении внешнего магнитного поля. Это — пример квантовых биений, которые обусловлены слабым взаимодействием электронных спинов с полем; одна из ярких иллюстраций роли слабых взаимодействий в химических реакциях